

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(Mention Sciences)

PAR

Yu-Kwong CHU

Diplômé de Chimie de l'Université Nationale Sun-Yat-Sen de Canton

1^{re} Thèse :

Contribution à l'étude de l'acide métaphosphorique

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté

soutenues le 21 juin 1934 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

Examineurs } G. VAVON.
P. LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, rue de Solignac

1934

Contribution à l'Etude
de
L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

Yu-Kwong CHU

Diplômé de Chimie de l'Université Nationale Sun-Yat-Sen de Canton

1^{re} Thèse :

Contribution à l'étude de l'acide métaphosphorique

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté

soutenues le 21 juin 1934 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

Examineurs { G. VAVON.
P. LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, rue de Solignac

1934

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen et professeur honoraire: M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR
RICHARD

Professeurs:

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques générales.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL	Analyse supérieure.
------------------	---------------------

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL	Botanique.
------------------	------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MON FRÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître

M. A. TRAVERS

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Directeur de l'Institut Chimique

Hommage respectueux et reconnaissant.

AVANT-PROPOS

Ce travail se compose de deux parties distinctes. Dans la première partie, nous avons étudié la préparation, la constitution et l'évolution de l'acide métaphosphorique ainsi que les questions connexes. Dans la deuxième partie, nous avons étudié quelques problèmes analytiques; l'un d'entre eux a été résolu grâce aux connaissances acquises au cours de l'étude de l'acide métaphosphorique.

Ces différentes études nous ont été inspirées par M. TRAVERS, Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, Directeur de l'Institut Chimique, et ont été exécutées dans son laboratoire, sous sa bienveillante direction.

Que notre Maître nous permette de lui exprimer ici notre respectueuse affection et notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de nous témoigner, et de l'assurer de notre entier dévouement.

Nous tenons à remercier MM. les Professeurs VAVON et LAFFITTE d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Enfin, à nos bons camarades J. SEHNOUTKA, X. THIESSE et P. LEDUC, nous adressons nos remerciements les plus cordiaux pour les multiples services qu'ils nous ont rendus au laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHES
SUR L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

I. — ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

Le chapitre de l'acide métaphosphorique est considéré comme un des plus confus de la chimie minérale. De nombreuses contradictions, résultant des anciens travaux, compliquent encore beaucoup la question déjà très difficile. Ces désaccords proviennent surtout de la diversité des méthodes d'étude employées dont la valeur est parfois très discutable. Aussi avons-nous cru bon d'analyser ces travaux en les groupant selon les méthodes d'étude :

a) *Méthode thermochimique*

GIRAN (1) a mesuré les chaleurs de neutralisation des acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique. En neutralisant l'acide métaphosphorique par des quantités différentes de soude, il a déterminé les quantités de chaleurs dégagées, à partir desquelles il a cru pouvoir calculer les proportions des acides orthophosphorique, pyrophospho-

(1) GIRAN, *Ann. de Chim.*, 30, 203, 1903.

rique et métaphosphorique. D'après l'auteur, quand on dissout de l'acide métaphosphorique dans l'eau, et qu'on abandonne ensuite la solution à elle-même, on constate en somme les phénomènes suivants :

1° Dès le début de la dissolution, l'acide méta diminue très rapidement en donnant naissance uniquement à de l'acide pyro ; il disparaît complètement au bout de quelques jours.

2° L'acide ortho ne prend naissance que lorsque l'acide méta a presque entièrement disparu ; il augmente d'abord très vite, puis de plus en plus lentement, jusqu'à ce que la transformation soit complète.

3° L'acide pyro se forme dès le début ; il augmente très vite, passe par un maximum, et décroît ensuite. Le maximum a lieu sensiblement à l'époque où la dissolution contient parties égales des acides méta et ortho ; ces deux acides étant, à ce moment, en petite quantité, la liqueur contient alors presque uniquement de l'acide pyrophosphorique.

Toutes ces transformations sont d'autant plus rapides que les liqueurs sont plus concentrées.

b) *Etude de la conductibilité électrique*

PRIDEAUX (1), en mesurant la conductibilité électrique de l'acide métaphosphorique au cours de sa transformation, a postulé l'existence simultanée de molécules simples et de molécules complexes dans une solution de HPO^3 ; les proportions de ces deux genres de molécules peuvent varier largement d'une

(1) PRIDEAUX, *Chem. News*, 99, 161, 1909.

solution à une autre de même concentration totale. La dépolymérisation de $(\text{HPO}^3)^n$ et l'hydratation de HPO^3 se font simultanément, la première étant *probablement* plus rapide. D'après l'auteur, l'hydratation ne suit pas exactement la même loi exponentielle jusqu'à la transformation totale de l'acide comme dans la réaction étudiée par SABATIER.

c) *Etude cryoscopique*

HOLT et MEYERS (1), en mesurant les changements de l'abaissement du point de congélation, ont trouvé que:

1° la vitesse d'hydratation ne suit aucun ordre simple de réaction;

2° les acides méta et pyro préparés par la déshydratation de l'acide orthophosphorique donnent des molécules complexes dans leurs dissolutions; mais quand ils ont été préparés par la décomposition du sel de plomb, ils donnent des molécules simples.

d) *Analyse qualitative*

BALAREFF (2) a analysé qualitativement l'acide métaphosphorique au cours de son évolution. Pour cela, il neutralise l'acide transformé par la soude jusqu'à la coloration rose de la phtaléine de phénol, il ajoute encore deux cinquièmes de la quantité d'alcali employée, puis une solution de sulfate de cadmium ou de sulfate de cuivre jusqu'à disparition

(1) HOLT et MEYERS, *J. Chem. Soc.*, 99, 384, 1911.

(2) BALAREFF, *Zeit. für anorg. Chem.*, 68, 269, 1910.

de la coloration rose, et enfin il acidifie par l'acide acétique. La présence d'acide pyro devrait se manifester par un précipité blanc de pyrophosphate de cadmium ou par un précipité bleu dans le cas du cuivre. Dans tous les cas qu'il a examinés, il n'y avait aucune trace d'acide pyrophosphorique.

e) *Analyse quantitative*

SABATIER (1) a étudié l'évolution de l'acide méta par des titrages acidimétriques en présence de l'hélianthine et de la phtaléine, mais il n'a pas précisé la nature du produit évolué. Cependant il a admis comme bonne l'idée de GRAHAM, qui pense qu'il y a formation *immédiate* de l'acide orthophosphorique. Il a constaté que :

1° l'hydratation de l'acide méta est d'autant plus lente qu'il y a plus d'eau pour l'effectuer. Il est donc impossible d'admettre que le phénomène se borne à la fixation d'eau. La transformation est sans doute précédée d'une dépolymérisation lente, l'hydratation ultérieure étant sans doute rapide ;

2° la vitesse de transformation est à chaque instant proportionnelle à la masse de substance transformable qui se trouve dans la liqueur ;

3° les acides forts accélèrent la transformation de l'acide métaphosphorique ; par contre, les acides organiques, tel que l'acide acétique, retardent le phénomène ;

(1) SABATIER, *Bull. Soc. Chim.*, s. 3, 1, 702, 1889.

4° *a*) dans les liqueurs de métaphosphate exactement neutres à l'hélianthine, la transformation a été trouvée insignifiante à 0°, très lente à 43°; *b*) dans les liqueurs incomplètement neutralisées par la potasse, et par conséquent acides à l'hélianthine, on observe une transformation plus lente qu'avec l'acide seul, plus rapide qu'avec l'acide neutralisé totalement; *c*) en présence d'un excès de potasse, le métaphosphate se transforme un peu moins lentement que lorsqu'il est seul, mais beaucoup moins vite que l'acide libre.

BALAREFF (1) et PESSEL (2), tout en niant la formation intermédiaire de l'acide pyrophosphorique, ont déterminé les constantes de vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique. Le premier a trouvé que la courbe de vitesse d'hydratation (3) est rigoureusement rectiligne même jusqu'aux solutions les plus concentrées. Le second a étudié parallèlement les vitesses de transformation des acides métaphosphorique et pyrophosphorique. Il a démontré que la transformation de l'acide méta est beaucoup plus rapide que celle de l'acide pyro. Il a également vérifié l'opinion de SABATIER qui croit que le métaphosphate se transforme plus rapidement en présence d'un excès d'alcali.

BERTHELOT et ANDRÉ (4) ont reconnu, par des dosages comparés avec la phtaléine et le colorant

(1) BALAREFF, *Zeit. für anorg. Chem.*, 72, 85, 1911.

(2) PESSEL, *Monat. für Chem.*, 43, 601, 1922.

(3) Ayant comme coordonnées: concentration en acide méta, et constante de vitesse d'hydratation.

(4) BERTHELOT et ANDRÉ, *Ann. de Chim. Phys.*, s. 7, 11, 204, 1897.

bleu qui caractérise la tribasicité, que l'acide métaphosphorique dissous se change *principalement* en acide ortho, la proportion d'acide pyro étant toujours minime au cours de la transformation.

II. — DISCUSSION DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

D'après ce que nous venons de voir, on conçoit aisément l'importance de la confusion qui se manifeste actuellement dans cette question. Nous allons examiner tout d'abord les contradictions les plus flagrantes qu'on trouve dans les travaux antérieurs :

a) SABATIER, BALAREFF et PESSEL ont admis que l'hydratation de l'acide métaphosphorique conduit directement à l'acide ortho, sans qu'on puisse mettre en évidence l'acide pyro. BERTHELOT et ANDRÉ ont reconnu également que l'acide méta se transforme directement en acide ortho, la proportion d'acide pyro étant toujours minime au cours de la transformation. Par contre, GIRAN, HOLT et MEYERS ont cru montrer que l'hydratation donne d'abord uniquement l'acide pyrophosphorique.

b) Tandis que PRIDEAUX, HOLT et MEYERS ont obtenu des courbes de vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique qui ne sont pas du tout rectilignes, SABATIER et BALAREFF ont obtenu exclusivement une droite.

c) Quant à l'état de polymérisation de l'acide métaphosphorique en dissolution dans l'eau, les avis des auteurs sont aussi très divisés. GIRAN (1) pense

(1) GIRAN, C. R., 136, 550, 1903; *Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chem.*, 1 (Abt. 3), 190, 1911.

que les solutions fraîches des trois variétés de P^2O^5 contiennent presque exclusivement HPO^3 . D'autre part, HOLT et MEYERS supposent que l'acide métaphosphorique préparé par la déshydratation de l'acide ortho donne des molécules complexes dans sa dissolution; tandis que, préparé par la décomposition du sel de plomb, il donne des molécules simples. Par contre, PRIDEAUX postule l'existence simultanée des molécules simples et complexes dans une solution d'acide métaphosphorique, les proportions de ces deux genres de molécules pouvant varier largement d'une solution à une autre de même concentration totale. De même, SABATIER admet une dépolymérisation au cours de la transformation de l'acide métaphosphorique.

Ces exemples de contradictions, qu'on peut facilement multiplier, montrent combien la question est actuellement confuse. Il nous semble que les principales sources de désaccord sont très probablement les suivantes:

a) La diversité des méthodes d'étude employées dont la valeur est parfois très discutable, est une des causes de contradiction les plus importantes. Par exemple, la méthode utilisée par SABATIER (titrages acidimétriques à l'hélianthine et à la phtaléine) ne convient pas pour étudier *tous* les cas de l'évolution de l'acide métaphosphorique. Dans le cas où les acides pyro et ortho coexistent comme produits d'hydratation, les titrages acidimétriques ne sont pas susceptibles de les différencier, parce que le virage de la deuxième fonction de l'acide ortho et celui de la

quatrième fonction de l'acide pyro se trouvent dans la même zone de p_H : 8,5-11 (1) (virage de la phtaléine). Quant à la méthode de Giran, il ne semble pas qu'on puisse obtenir une très grande précision. Citons, comme exemple, quelques chiffres de chaleur de neutralisation des acides phosphoriques (2):

$2PO^3H$ diss. + $2NaOH$ diss. + 29,68 cal.

$P^2O^7H^4$ diss. + $2NaOH$ diss. + 29,94 cal.

$2PO^4H^3$ diss. + $2NaOH$ diss. + 29,36 cal.

On conçoit aisément qu'en utilisant des équations basées sur des données aussi rapprochées, on ne peut pas espérer obtenir des résultats très exacts, d'autant moins que la chaleur de neutralisation de l'acide métaphosphorique a été déterminée avec un échantillon dont l'état de polymérisation n'était pas bien défini.

b) Le manque de méthode d'analyse du mélange des acides ortho, pyro et méta rend presque impossible la reconnaissance exacte de la constitution des produits d'évolution de l'acide métaphosphorique.

c) La plupart des auteurs ne se sont pas préoccupés de la pureté des corps employés, la préparation et le contrôle de ces derniers étant parfois très difficiles.

(1) MALAPRADE (L.), *Ann. de Chim.*, 10^e s., 11, 143, 1929.

(2) GIRAN, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e s., 30, 268, 1903.

III. — DIFFICULTÉS DE LA RECHERCHE

Au cours de nos études sur l'acide métaphosphorique, nous avons rencontré des difficultés énormes dont la plupart étaient d'ordre expérimental. Voici, par exemple, quelques-unes des plus apparentes :

a) L'acide métaphosphorique est très instable en solution aqueuse. Il se transforme spontanément en acide pyrophosphorique, ou en acide orthophosphorique, suivant le cas. La transformation est considérablement accélérée soit par l'élévation de température, soit par la présence des acides forts libres ou des bases fortes libres. Il faut donc prendre beaucoup de précautions dans les préparations et les manipulations. Aussi ne peut-on se servir que de solutions d'acide métaphosphorique obtenues au moment de l'emploi.

b) A cause de son instabilité, la solution donne facilement des produits complexes d'évolution. Par exemple, on peut se trouver en présence d'un mélange des acides ortho-, pyro- et métaphosphorique, le dernier pouvant exister sous plusieurs états de polymérisation. Si la solution a été préparée à partir de l'anhydride phosphorique commercial, *elle contient également une petite quantité d'acide phosphoreux*. Ces divers acides ayant des propriétés chimiques très voisines, ce n'est pas sans peine qu'on arrive à les caractériser et à les analyser. Ces complications rendent également très pénibles les préparations et les purifications.

c) L'acide métaphosphorique se polymérise très facilement par élévation de température. La polymérisation complique le milieu et change les propriétés du corps.

d) Les produits vendus dans le commerce ne sont pas suffisamment purifiés pour être utilisés dans cette étude délicate. Au commencement, nous avons été longtemps intrigué par des anomalies étranges, alors qu'elles ne provenaient que des impuretés du produit utilisé. Il faut donc toujours prendre la précaution de purifier les réactifs employés, ou, de préférence, les préparer soi-même à partir de corps relativement simples et purs.

e) En présence de nombreuses idées fausses provenant des travaux antérieurs, on risque facilement de s'orienter dans une voie égarée. C'est seulement au prix de nombreuses expériences qu'on s'en aperçoit. On fait ainsi bien des efforts inutiles.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous citerons les difficultés rencontrées dans chaque cas particulier.

IV. — PLAN D'ÉTUDE

Nous avons pensé que l'étude de l'évolution de l'acide métaphosphorique avait été faite trop exclusivement à l'aide des méthodes physico-chimiques, sans qu'on ait fait appel à l'analyse immédiate chimique. Aussi nous nous sommes proposé d'essayer la séparation chimique des divers acides dérivés de P^2O^5 .

Comme il n'existe pas encore de méthode convenable d'analyse du mélange d'acides ortho-, pyro- et métaphosphorique, nous commencerons par en rechercher une. Nous examinerons en même temps quelques réactions qualitatives, dont la plupart ont été décrites.

Nous étudierons ensuite la question la plus discutée: quelle est la nature du produit d'hydratation de l'anhydride phosphorique? L'acide métaphosphorique ainsi obtenu, s'hydrate-t-il directement en acide ortho, ou obtient-on de l'acide pyro comme produit intermédiaire? En utilisant les nombreuses méthodes d'hydratation que nous avons pu imaginer, nous essaierons de résoudre cette question encore très discutée jusqu'ici.

Avant de commencer à préparer nous-même des corps purs, nous examinerons d'abord quelques produits du commerce, qui sont le plus souvent utilisés au laboratoire. Nous indiquerons une méthode de préparation de l'anhydride phosphorique pur cristallisé à partir du produit impur qui contient de l'anhydride phosphoreux.

Ensuite nous préparerons des corps cristallisés et purs à partir desquels nous espérons pouvoir faire des études relativement correctes.

C'est alors que nous ferons des études systématiques sur l'hydratation de l'acide métaphosphorique.

Enfin nous déterminerons, à l'aide de la cryoscopie, l'état de polymérisation de certains corps étudiés.

CHAPITRE II

ANALYSE DES ACIDES ORTHOPHOSPHORIQUE, PYROPHOSPHORIQUE ET MÉTAPHOSPHORIQUE

I. — INTRODUCTION

Avant de commencer l'étude de l'acide métaphosphorique et des métaphosphates, nous avons cru utile de rechercher une méthode d'analyse d'un mélange des acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique.

Il est bien connu que les acides pyrophosphorique et métaphosphorique se transforment très facilement en acide orthophosphorique, soit par chauffage, soit en présence d'un acide fort libre ou en présence d'un excès d'alcali. Par suite, l'analyse d'un mélange de ces trois acides est rendue très difficile, parce qu'on a toujours à craindre leurs transformations, et la liberté d'opérations est très restreinte. La chose est compliquée encore par leurs réactions presque identiques vis-à-vis de la plupart des réactifs.

S. AOYAMA (1) a proposé de précipiter le mélange par un excès de nitrate d'argent; on filtre, puis on titre l'excès de ce dernier que contient le filtrat (soit a cm³ de NO³Ag consommé). Après avoir mis le précipité en suspension, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on filtre. On titre acidimétriquement le filtrat à l'hélianthine (soit b cm³), puis à la phtaléine (soit c cm³). Si on représente les quantités de potasse correspondant aux acides ortho, pyro et méta par x , y , z , on a :

$$3x + 4y + z = a$$

$$x + 2y + z = b$$

$$2x + 4y + z = c$$

KNORRE (2) a constaté que la précipitation de l'acide pyrophosphorique par le sulfate de zinc et l'acétate de sodium ou simplement par l'acétate de zinc est quantitative. Par contre, le métaphosphate de sodium glacial n'est pas précipité par le même réactif. Par suite, il pouvait donc espérer séparer les deux acides en utilisant cette propriété. Malheureusement, quand il a essayé de précipiter le pyro dans un mélange de ces deux acides, la quantité de pyro trouvée a toujours été trop grande, ce qui est dû probablement à un entraînement de l'acide métaphosphorique.

SABATIER (3), en étudiant la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique, a dosé acidi-

(1) AOYAMA (S.), *C.*, 2, 2009, 1925.

(2) KNORRE, *Zeit. für anorg. Chem.*, 21, 639, 1892.

(3) SABATIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 702, 1889.

métriquement les acides *phosphoriques* (1) en se servant, comme indicateurs, de l'hélianthine et de la phtaléine du phénol. D'après ce que nous avons vu, le premier ne décèle que la première fonction acide de l'ortho et l'unique fonction de l'acide méta, tandis que le deuxième permet d'apprécier les deux premières fonctions de l'acide orthophosphorique, et les quatre fonctions de l'acide pyro.

Les résultats de ces travaux laissent encore beaucoup à désirer. La méthode d'Aoyama, qui est basée sur la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues, nous a paru très indirecte. La méthode de Sabatier est correcte dans l'hypothèse où le mélange ne renferme que les acides orthophosphorique et métaphosphorique. Mais si l'acide pyrophosphorique est également présent, elle n'est plus applicable, étant donné qu'à la phtaléine de phénol on titre également l'acide pyro. De plus, les titrages acidimétriques sont limités au cas de l'analyse des *acides* mêmes; si on a à doser un mélange de phosphates neutres, on est obligé de s'adresser à d'autres méthodes. Le travail de KNORRE nous a donné, au contraire, une idée directrice qui nous a permis de résoudre la difficile question de séparation des acides pyrophosphorique et métaphosphorique.

II. — PRÉPARATION DE SOLUTIONS

Etant donné que les solutions des acides pyro et méta sont facilement transformables, nous avons

(1) Il admet qu'il n'y a en réalité que les acides ortho et méta.

préparé des solutions titrées de leurs sels pour pouvoir mieux les conserver.

a) Acide orthophosphorique: on fait une dissolution, environ M/50 de phosphate disodique pur. On dose la quantité de P^2O^5 qu'elle contient par les méthodes connues.

b) Acide pyrophosphorique: on calcine dans un four électrique ($t = 300^\circ \text{ C.}$) du phosphate disodique pur. Il se transforme complètement en pyrophosphate de sodium. On en dissout environ M/50 dans un litre d'eau, et on dose la teneur de P^2O^5 .

c) Acide métaphosphorique: les métaphosphates alcalins préparés d'après les méthodes différentes n'ont pas toujours les mêmes propriétés. Notre métaphosphate a été obtenu en neutralisant de l'acide métaphosphorique préparé par addition de P^2O^5 à l'eau glacée, parce que nous voulions étudier la transformation de cet acide plus tard.

Pour préparer ce dernier, on fait d'abord un mélange de chlorure de calcium et de glace broyée, qui donne une température très basse. Un grand creuset d'argent rempli d'eau est placé au milieu de ce bain réfrigérant. Lorsque l'eau est partiellement congelée, on y ajoute petit à petit de l'anhydride phosphorique, dont la variété cristalline réagit très rapidement sur l'eau, tandis que les variétés amorphes réagissent beaucoup plus lentement.

L'acide métaphosphorique ainsi préparé contient toujours un peu d'acide ortho, en raison probablement de l'élévation locale de température. Si on fait un titrage acidimétrique d'abord à l'hélianthine,

puis à la phtaléine, on n'obtient pas les mêmes chiffres. PRIDEAUX (1) a eu une solution contenant 25 % d'acide orthophosphorique en opérant à la température ordinaire. Nous avons pu, en refroidissant aussi bien que possible, obtenir de l'acide métaphosphorique ne contenant que 4 % d'acide ortho.

Pour obtenir le métaphosphate de potassium, on n'a qu'à neutraliser ensuite l'acide par la potasse jusqu'à la coloration de la phtaléine.

Si on veut obtenir une solution de métaphosphate exempte d'ortho, on peut ajouter un excès de chlorure d'ammonium et de sulfate de zinc qui précipite complètement ce dernier, quand le p_H est égal à 7. On filtre; dans le filtrat, on a un mélange de métaphosphate de potasse, de chlorhydrate d'ammoniaque et de sulfate de zinc. il est inutile d'éliminer ces derniers, parce qu'on s'en sert précisément dans le dosage que nous allons décrire.

Le titre en phosphore de cette solution est ensuite déterminé d'après les méthodes courantes.

III. — SÉPARATION DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE D'AVEC L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

En milieu neutre (p_H voisin de 7), les acides orthophosphorique et pyrophosphorique sont précipités par le sulfate de zinc. L'orthophosphate de zinc est extrêmement soluble dans l'acide acétique, tandis

(1) PRIDEAUX, *Chem. News*, 99, 161, 1909.

que le pyrophosphate l'est plus difficilement. Contrairement à ce que ARNOLD et WERNER (1) ont indiqué, nous avons constaté que ce dernier n'est pas toujours insoluble dans CH_3COOH . S'il est vrai que sa solubilité est négligeable quand l'acide est dilué, elle ne l'est plus quand l'acidité augmente.

La séparation des deux phosphates de zinc par dissolution de l'ortho dans l'acide acétique n'est donc correcte que si on précise exactement l'acidité (p_H) pour laquelle le pyrophosphate de zinc est insoluble.

Nous avons recherché systématiquement la zone de p_H dans laquelle la quantité d'acide acétique présent est légèrement en excès pour dissoudre tout l'orthophosphate de zinc, mais pas encore suffisamment élevée pour dissoudre une quantité appréciable de pyrophosphate. Nous avons trouvé que cette zone de p_H doit être de 3,7 à 4,7, ce qui donne des limites pas trop étroites.

En effet, si on précipite de l'acide orthophosphorique par le sulfate de zinc et qu'on y ajoute de l'acide acétique (1: 100) jusqu'à p_H 4,7, le précipité est complètement dissous.

Par contre, le pyrophosphate de zinc est insoluble dans la même zone de p_H . Pour le vérifier, on n'a qu'à précipiter du pyrophosphate alcalin par un sel de zinc, ajouter la quantité nécessaire d'acide acétique pour obtenir le p_H voulu, filtrer le précipité et rechercher le phosphore dans le filtrat par le réac-

(1) ARNOLD et WERNER, *Chem. Zeit.*, 29, 1327, 1905.

tif molybdique. La quantité de précipité jaune est toujours nulle ou négligeable. Cela nous démontre non seulement que le pyrophosphate de zinc n'a pas été dissous par l'acide acétique, mais également que l'acide pyrophosphorique est quantitativement précipité par le sulfate de zinc dans nos conditions expérimentales.

Afin d'essayer si cette différence de solubilité des deux phosphates dans l'acide acétique pouvait être appliquée à leur séparation, nous avons fait l'expérience suivante: on mélange 25 cm³ de phosphate disodique avec 25 cm³ de pyrophosphate de sodium, on y ajoute d'abord 100 cm³ de sulfate de zinc M/50, puis, goutte à goutte, de l'acide acétique 1: 100 jusqu'au p_H mentionné, on laisse reposer pendant au moins une heure, et on filtre. Dans le filtrat, on a exclusivement l'ortho qu'on dose par le molybdate d'ammonium.

Le précipité de pyrophosphate est redissous dans l'acide azotique 1: 5 chaud. On le porte à l'ébullition pendant une demi-heure pour être sûr que tout l'acide pyrophosphorique est transformé en acide orthophosphorique. On dose P²O⁵ ensuite par la méthode au molybdate d'ammonium.

P²O⁵ correspondant à l'ortho employé .. 0 gr. 1413

P²O⁵ correspondant à l'ortho trouvé ... 0 gr. 1409

P²O⁵ correspondant au pyro employé .. 0 gr. 1324

P²O⁵ correspondant au pyro trouvé ... 0 gr. 1321

La séparation est donc assez bonne quand l'acide métaphosphorique n'est pas présent.

IV. — SÉPARATION DES ACIDES
ORTHOPHOSPHORIQUE ET PYROPHOSPHORIQUE
EN PRÉSENCE
DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

Dans la zone de p_H 3,7 à 4,7, l'acide métaphosphorique *seul* n'est pas précipité par le sulfate de zinc. On pouvait penser que la méthode de séparation des acides ortho et pyro s'appliquerait en présence de méta.

L'expérience prouve qu'il n'en est rien. Si on répète la séparation que nous venons de décrire en présence de 25 cm³ de métaphosphate de potasse, on trouve comme résultat une quantité de pyro considérablement supérieure à la quantité employée.

Si on précipite le pyrophosphate de zinc dans un mélange ne contenant que du pyro et du méta, on trouve aussi un résultat trop fort pour le premier, et trop faible pour le second; l'excédent trouvé dans le premier cas est exactement égal à la quantité de P^2O^5 en moins dans le filtrat.

D'après ces expériences, il semble qu'il y ait vraisemblablement un entraînement de l'acide métaphosphorique par le pyrophosphate de zinc.

Nous rencontrons donc précisément la difficulté qui était la cause de l'insuccès de KNORRE. Pour essayer de la résoudre, nous avons cherché à obtenir le pyrophosphate de zinc à l'état cristallin, et à diminuer ainsi les phénomènes d'adsorption; nous avons d'abord utilisé dans ce but le citrate d'ammonium. Malheureusement, sa présence gêne considérable-

ment la précipitation de l'acide pyrophosphorique. Cependant, nous avons réussi à éliminer complètement l'entraînement du métaphosphate par :

1° addition préalable d'un excès de NH^4Cl ;

2° lavage prolongé du précipité par une solution chaude de NH^4Cl à 1 %.

Dans ces conditions, le dosage du pyro en présence de méta et d'ortho ne laisse plus rien à désirer. Nous l'avons démontré de la façon suivante :

On mélange 25 cm^3 de pyrophosphate de sodium avec 25 cm^3 de phosphate disodique et le même volume de métaphosphate de potassium. On y ajoute d'abord 10 grammes de chlorure d'ammonium, puis 150 cm^3 de sulfate de zinc M/50 et de l'acide acétique dilué jusqu'au p_H 4,7. Après une heure, on filtre. On lave très soigneusement le précipité par une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque à 1 %. Ensuite, on redissout le précipité par une liqueur chaude contenant 15 % d'acide azotique et on dose P^2O^5 sous forme de phosphomolybdate d'ammonium.

P^2O^5 employé sous forme de pyro..... 0 gr. 1324

P^2O^5 trouvé correspondant au pyro.... 0 gr. 1329

V. — SÉPARATION DES ACIDES
ORTHOPHOSPHORIQUE ET MÉTAPHOSPHORIQUE
APRÈS L'ÉLIMINATION
DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

Après avoir éliminé l'acide pyro par la méthode que nous venons de décrire, on a dans le filtrat un

mélange contenant des acides ortho et méta. du sulfate de zinc, et un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.

Si l'acide métaphosphorique se transforme très rapidement à chaud en présence d'acide fort, nous avons vérifié par contre que la transformation de ses sels est pratiquement négligeable à la température du bain-marie si on est en présence d'un excès de sel ammoniacal et si le milieu est maintenu rigoureusement neutre par addition d'ammoniaque (p_H voisin de 7).

En effet, si on ajoute à la solution précédente du sulfate de zinc neutre, on n'observe aucune précipitation.

Par contre, l'orthophosphate est quantitativement précipité dans les mêmes conditions. On obtient un précipité de PO_4ZnNH_4 , d'après M. TRAVERS et M^{lle} PERRON (1). Il est lavable à l'eau chaude et on peut le doser directement par l'acide chlorhydrique titré.

Les propriétés précédentes nous ont permis une séparation commode et rapide :

On mélange 25 cm³ de phosphate disodique avec 25 cm³ de metaphosphate de potassium. On y ajoute d'abord 10 grammes de chlorure d'ammonium, puis 100 cm³ de sulfate de zinc M 50. On neutralise par l'ammoniaque diluée jusqu'à $p_H = 7$. On chauffe ensuite au bain-marie pour faire cristalliser le précipité, en ajoutant de temps en temps de l'ammonia-

(1) TRAVERS et M^{lle} PERRON, *Ann. de Chim.*, 10^e s., t. I, p. 63, 1924.

que très diluée pour stabiliser le p_H à 7. Seul l'orthophosphate précipite. Après filtration suivie de lavage à l'eau chaude, on titre le précipité de PO^4ZnNH^4 par l'acide chlorhydrique en se servant de l'hélianthine comme indicateur.

Le filtrat contient le métaphosphate qu'on transforme en ortho par ébullition en présence d'acide nitrique. Ensuite on neutralise par l'ammoniaque, et on dose de nouveau P^2O^5 sous forme de phosphate ammoniaco-zincique.

P^2O^5 employé sous forme de méta..... 0 gr. 1625

P^2O^5 employé sous forme d'ortho..... 0 gr. 1413

P^2O^5 trouvé correspondant au méta.... 0 gr. 1621

P^2O^5 trouvé correspondant à l'ortho... 0 gr. 1418

VI. — TECHNIQUE DE L'ANALYSE D'UN MÉLANGE DES TROIS ACIDES

A un mélange de 25 cm³ de phosphate disodique, 25 cm³ de métaphosphate de potassium et 25 cm³ de pyrophosphate de sodium, on ajoute d'abord 15 grammes de chlorure d'ammonium, puis 150 cm³ de sulfate de zinc M/50. Ensuite on ajoute de l'acide acétique 1 : 100 jusqu'à p_H 3,7 à 4,7. L'acide pyrophosphorique seul est précipité. Après deux heures, on filtre. On lave abondamment avec une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque à 1 %.

Le précipité est redissous dans l'acide nitrique chaud. On fait bouillir pour transformer le pyro en

ortho, qu'on dose sous forme de phosphate ammoniaco-zincique.

On neutralise le filtrat débarrassé du pyro avec l'ammoniaque diluée jusqu'à $p_H = 7$. On chauffe au bain-marie un certain temps pour favoriser la cristallisation du précipité de phosphate ammoniaco-zincique. On filtre, on lave et on dose la quantité de P^2O^5 correspondant à l'acide orthophosphorique.

Le filtrat, qui contient maintenant seulement l'acide métaphosphorique et l'excès des réactifs, est porté à l'ébullition en présence de l'acide nitrique. Il se transforme quantitativement en ortho qu'on dose sous forme de PO^4ZnNH^4 .

P^2O^5 employé sous forme d'ortho..... 0 gr. 1413

P^2O^5 employé sous forme de pyro..... 0 gr. 1324

P^2O^5 employé sous forme de méta..... 0 gr. 1625

P^2O^5 trouvé correspondant à l'ortho.... 0 gr. 1420

P^2O^5 trouvé correspondant au pyro.... 0 gr. 1331

P^2O^5 trouvé correspondant au méta.... 0 gr. 1613

Ces opérations de dosage et de séparation peuvent être effectuées très rapidement. Du début jusqu'à la fin on se sert toujours des mêmes réactifs (sulfate de zinc et chlorure d'ammonium). C'est surtout grâce à l'application des p_H (qu'on fait varier par l'acide acétique et l'ammoniaque) que nous avons réussi à séparer les trois phosphates.

Remarque. — Il est intéressant de remarquer que nous avons commencé ce travail en recherchant le réactif qui précipiterait quantitativement un des trois acides sans toucher aux deux autres. Nous avons essayé le chlorure lutéocobaltique, le chlorure de baryum, le nitrate mercurieux, le chlorure mercurique, le sel de Mohr, l'ion ferreux naissant, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, le sulfate de nickel, etc. Bien que nous ayons observé quelques caractères différents des trois acides vis-à-vis de ces réactifs, aucun d'entre eux ne nous a permis une séparation quantitative.

VII. — RÉACTIONS QUALITATIVES DES ACIDES ORTHO, PYRO ET MÉTA

Nous avons étudié un certain nombre de réactions permettant de reconnaître rapidement les acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique, les uns à côté des autres. Elles seront surtout utiles pour notre étude des transformations des acides phosphoriques.

En présence de la pyridine, le sulfate de cobalt donne un précipité violet avec l'orthophosphate neutre, facilement reconnaissable à côté des acides pyro et méta, qui donnent des précipités roses.

On peut également reconnaître l'acide orthophosphorique par voie sèche en broyant un de ses sels avec quelques cristaux de nitrate d'argent; on obtient une coloration jaune d'orthophosphate d'argent.

Le chlorure lutéocobaltique n'est pas un réactif spécifique de l'acide pyrophosphorique. Les acides ortho et méta donnent également des précipités cristallins, mais de forme différente.

Par contre, on peut très facilement reconnaître le pyro à côté de ces derniers en ajoutant de l'acide acétique dilué et un excès de sulfate de zinc. Le pyrophosphate de zinc seul est précipité. La sensibilité est de l'ordre de M/10.000 de pyrophosphate.

L'acide métaphosphorique coagule l'albumine *fraîche* qu'on prépare à partir du blanc d'œuf. Les acides ortho et pyro ne le coagulent pas.

Si le méta est sous forme de sel, on peut le reconnaître par le chlorure de baryum en milieu formique. Le méta donne un précipité blanc, tandis que le pyrophosphate et l'orthophosphate de baryum sont solubles dans l'acide formique.

VIII. — RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous avons trouvé une méthode pour analyser, d'une façon rapide, un mélange des acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique, basée sur les principes suivants :

1° L'acide pyrophosphorique seul est précipité par le sulfate de zinc en présence de chlorure d'ammonium et d'acide acétique (qui semble accélérer la précipitation du pyro d'une part, et empêcher la transformation du méta d'autre part) quand le p_H est égal à 4,7.

2° L'acide orthophosphorique est précipité sous forme de PO^4ZnNH^4 quand on est en présence d'un excès de sel ammoniacal et que le p_{H} est exactement égal à 7. L'acide métaphosphorique ne précipite pas dans les mêmes conditions, même au bain-marie.

3° Dans le filtrat, on n'a qu'à doser le méta auquel on n'a pas encore touché.

Après les séparations, chacun des trois acides est dosé finalement sous le même état: PO^4ZnNH^4 , que l'on titre avec HCl N/5 .

CHAPITRE III

HYDRATATION

DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE

Nombreux sont les auteurs qui ont étudié l'hydratation de l'anhydride phosphorique ainsi que la nature du produit résultant. Nombreux aussi sont les désaccords existant entre leurs opinions et leurs résultats, comme on a déjà vu au chapitre premier. Nous avons repris cette question si discutée, et essayé d'y apporter quelques éclaircissements.

I. — HYDRATATION EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'EAU

Nous avons commencé par étudier l'hydratation de l'anhydride phosphorique en présence d'un excès d'eau, ce qui est la méthode classique de préparation de l'acide métaphosphorique à partir de P^2O^5 , employée par tous les auteurs.

Pour atténuer la violence de la réaction de l'anhydride phosphorique sur l'eau, nous avons refroidi fortement le vase à réaction par un mélange réfrigérant. (Les détails expérimentaux ont été décrits au chapitre II.)

L'acide ainsi obtenu contient 4 à 10 % d'acide orthophosphorique suivant les cas. La petite quantité d'acide orthophosphorique obtenue comme impurité est tout à fait inévitable; nous en verrons l'explication plus loin. Nous avons déjà réalisé un certain progrès sur les résultats de PRIDEAUX (1) qui, n'ayant pris aucune précaution spéciale, obtint jusqu'à 25 % d'acide orthophosphorique.

En nous servant de notre méthode de séparation, nous avons démontré l'absence de l'acide pyrophosphorique au cours de l'évolution de l'acide métaphosphorique ainsi préparé; à chaque moment, il n'existe que de l'acide ortho comme produit d'hydratation. Nous avons fait varier les conditions expérimentales de l'évolution: concentration, température, origine de P^2O^5 , etc. Dans tous les cas examinés, nous n'avons jamais constaté la présence d'acide pyrophosphorique.

Son poids moléculaire élevé, mesuré par la cryoscopie (voir chapitre VII), permet de conclure que l'acide a été polymérisé. La solution coagule abondamment l'albumine, ce qui est une propriété réservée aux acides polymétaphosphoriques complexes [PASCAL et M^{me} RÉCHID (2)].

(1) PRIDEAUX, *Chem. News*, 99, 161, 1909.

(2) PASCAL et M^{me} RÉCHID, *C. R.*, 196, 828, 1933.

II. — HYPOTHÈSE DE FORMATION DE L'ACIDE DIMÉTAPHOSPHORIQUE

Nous avons pensé qu'il serait normal d'obtenir l'acide dimétaphosphorique en partant du pentoxyde de phosphore d'après l'équation :



Dans une communication toute récente, M^{me} RÉCHID (1) a fait la remarque suivante : « Nous notons, pour prendre date, que l'anhydride phosphorique ordinaire (toujours complexe) nous a donné parfois, quand le taux d'insoluble gélatineux était faible, une solution aqueuse où dominait l'acide dimétaphosphorique ».

Or, dans les expériences précédentes, nous avons toujours obtenu, indépendamment de l'origine de P^2O^5 , de l'acide métaphosphorique hautement polymérisé. Le fait qu'il n'y a pas d'acide pyrophosphorique formé au cours de son évolution démontre l'absence de $\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^6$, qui serait caractérisé par sa facilité de se transformer en $\text{H}^4\text{P}^2\text{O}^7$ d'après le travail de M^{me} RÉCHID.

Comment expliquer la formation de l'acide métaphosphorique hautement polymérisé, alors que notre hypothèse prévoit qu'on devrait obtenir $\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^6$? Une partie de la question peut être éclaircie grâce au travail de HAUTEFEUILLE et PERREY (2), qui ont indiqué que l'anhydride phosphori-

(1) M^{me} RÉCHID, *C. R.*, 196, 860, 1933.

(2) HAUTEFEUILLE (P.) et PERREY (A.), *C. R.*, 99, 33, 1884.

que ordinaire contient plusieurs variétés, certaines d'entre elles étant polymères. On conçoit aisément que ces derniers donnent, en s'hydratant, de l'acide polymétaphosphorique. On a :



Mais une partie de la question reste non résolue. Une portion de P^2O^5 , qui existe sous forme de molécules simples, devrait donner du $H^2P^2O^6$ comme produit d'hydratation. Pourquoi n'avons nous pas du tout obtenu ce dernier ?

Le poids moléculaire élevé et la coagulation de l'albumine nous ont fait penser que $H^2P^2O^6$ a été polymérisé au moment de sa naissance. On sait que l'acide métaphosphorique se polymérise très facilement par élévation de température. D'autre part, nous avons observé qu'en mettant de l'anhydride phosphorique dans l'eau glacée, même par petites portions, il y a un dégagement de vapeur d'eau, dû très probablement à l'élévation *locale* de température, par suite de la réaction violente du pentoxyde de phosphore, accompagnée d'un dégagement très important de chaleur. Nous avons pensé que cette élévation locale de température était peut-être la cause du changement d'état de polymérisation de l'acide dimétaphosphorique qui devrait normalement se former. Etant à l'état *naissant*, il se polymérise très rapidement sous l'influence de la chaleur.

Si l'hypothèse précédente est exacte, on devrait obtenir de l'acide dimétaphosphorique quand on

fait réagir l'anhydride phosphorique sur l'eau en évitant tout échauffement local. Cela a été réalisé expérimentalement grâce aux méthodes d'hydratation suivantes que nous avons imaginées.

III. — MÉTHODE D'HYDRATATION A LA VAPEUR D'EAU

Par aspiration par le vide, on fait passer lentement de la vapeur d'eau d'un flacon dans un récipient contenant une couche très mince d'anhydride phosphorique. On refroidit en même temps l'extérieur du vase à réaction par un mélange réfrigérant. Après deux ou trois jours, quand tout l'anhydride phosphorique est bien mouillé, on fait une dissolution avec de l'eau glacée. Dans ces conditions, l'hydratation extrêmement lente de P^2O^5 n'entraîne pas d'élévation sensible de température.

L'analyse montre que la solution contient un mélange des acides méta- et ortho-. Chauffée à l'ébullition pendant cinq minutes, refroidie, puis neutralisée, elle précipite le sulfate de zinc en milieu acétique, ce qui démontre que l'ébullition a entraîné la formation d'acide pyrophosphorique. A la température ordinaire, ce dernier n'est décelable qu'au bout d'une dizaine de jours.

Cependant la solution coagule encore l'albumine, ce qui démontre l'existence des molécules d'acide polymétaphosphorique provenant de l'hydratation des polymères de P^2O^5 . On a donc un mélange contenant d'une part de l'acide dimétaphosphorique dont

l'hydratation conduit au pyro, et d'autre part de l'acide polymétaphosphorique (1), qui s'hydrate facilement en ortho.

IV. — MÉTHODE D'HYDRATATION A L'ÉTHER HYDRATÉ

Partant toujours du même principe, nous avons essayé d'employer l'éther hydraté, qui présente les avantages suivants:

a) L'eau étant diluée dans l'éther, l'hydratation de l'anhydride phosphorique est très lente.

b) La facilité avec laquelle l'éther s'évapore contribue beaucoup à empêcher une élévation trop brusque de température.

c) L'évaporation de l'éther par un courant d'air rapide constitue un excellent réfrigérant.

Voici le mode opératoire que nous avons proposé:

Dans un flacon contenant de l'éther hydraté (environ 2 % H^2O), on fait passer un courant d'air pour refroidir le liquide jusqu'au dessous de $-5^{\circ} C$. On ajoute alors de petites quantités d'anhydride phosphorique, qui réagit très lentement avec l'eau que contient l'éther. Ensuite on chasse ce dernier par un courant d'air qui sert en même temps à agiter le liquide et à le refroidir. Quand environ la moitié de l'éther est partie, on lui ajoute son volume d'eau, et on continue l'élimination par le courant d'air.

(1) Par ce terme, nous entendons l'acide métaphosphorique complexe hautement polymérisé.

L'acide métaphosphorique ainsi obtenu ne contient que 2 à 3 % d'acide orthophosphorique. Il coagule l'albumine. Chauffé à l'ébullition pendant cinq minutes, il donne un mélange des acides ortho-, *pyro*- et métaphosphorique.

Si on ajoute un excès de nitrate de plomb, après neutralisation préalable à la phtaléine, on précipite quantitativement l'ortho-, le *pyro*-, et le métaphosphate hautement polymérisé.

Le filtrat, concentré sous vide, donne des cristaux tout à fait semblables à ceux de dimétaphosphate de plomb décrit au chapitre V. Ce procédé constitue donc une méthode de préparation de ce dernier.

L'acide qu'on obtient par double décomposition avec l'hydrogène sulfuré et ce sel de plomb, ne coagule plus l'albumine. Chauffé à l'ébullition, il fournit rapidement de l'acide *pyro*. Ces propriétés sont précisément celles de l'acide dimétaphosphorique de M^{me} RÉCHID et de celui décrit au chapitre V du présent travail.

V. — MÉTHODE D'HYDRATATION A L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE

L'acide orthophosphorique pur se dissout très bien dans l'éther anhydre. Cette solution, agitée avec de l'anhydride phosphorique sous un vide partiel, donne de l'acide métaphosphorique qui, difficilement soluble dans l'éther, précipite et forme une couche distincte au fond du récipient. La réaction étant très lente, l'élévation locale de température n'est pas sensible.

La couche acide, débarrassée de l'éther, *contient déjà, à froid, de l'acide pyrophosphorique*. Les titrages acidimétriques à l'hélianthine et à la phthaléine indiquent qu'il n'y a que 50 % environ d'acide sous forme de méta.

Après la neutralisation par la soude et la précipitation des phosphates par le nitrate de plomb, on concentre le filtrat en le faisant bouillir sous vide. On obtient ainsi des cristaux superbes de dimétaphosphate de plomb qui, étant peu soluble, peut être facilement débarrassé du nitrate par lavage.

VI. — MÉTHODE D'HYDRATATION AU COURANT D'AIR HUMIDE

On agite de l'anhydride phosphorique avec de l'éther anhydre en même temps qu'on fait passer, par aspiration à la trompe, un courant d'air humide. L'anhydride s'hydrate lentement, et il se forme une couche visqueuse d'acide méta au-dessous de l'éther. L'hydratation est très lente; le milieu est refroidi par évaporation de l'éther, et le mélange est constamment agité. Dans ces conditions, on peut considérer l'élévation locale de température comme pratiquement nulle.

Par décantation, on a isolé la couche acide qu'on a dissoute dans l'eau glacée. Après avoir chassé l'éther, on a démontré la présence d'une *quantité importante d'acide pyrophosphorique à froid*. Comme dans les méthodes précédentes, on a pu obtenir le dimétaphosphate de plomb cristallisé. L'acide

coagule encore l'albumine; par conséquent, l'acide méta ainsi obtenu contient à la fois du dimère et du polymère.

VII. — ISOLEMENT DE L'ACIDE DIMÉTAPHOSPHORIQUE

Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir de l'acide dimétaphosphorique par hydratation de l'anhydride phosphorique avec certaines précautions. Nous avons vu également qu'il était impossible de l'obtenir pur par cette méthode, le produit d'hydratation contenant toujours de l'acide polymétaphosphorique provenant très probablement des polymères de P^2O^5 . Il contient également des acides pyro et ortho en lesquels les acides métaphosphoriques tendent à se transformer.

L'isolement de l'acide diméta à partir de ce mélange, qu'on rencontre très souvent, présenterait un grand intérêt. Il nous permettrait d'autre part d'affirmer d'une façon indiscutable que l'hydratation de P^2O^5 conduit à $H^2P^2O^6$, à condition que ce dernier ne soit pas polymérisé au moment de sa naissance par suite d'une élévation locale de température.

Nous avons constaté que l'acide polymétaphosphorique est quantitativement précipité par le nitrate de plomb en milieu neutre à la phtaléine. Le précipité est amorphe et très volumineux. D'autre part les ortho- et pyrophosphates sont insolubles dans le même milieu. Nous avons vérifié qu'après avoir précipité le mélange de ces trois acides par un léger excès de nitrate de plomb avec addition de soude

jusqu'à $p_H = 10$, on obtient un filtrat qui, traité par l'acide nitrique à chaud, ne précipite plus le molybdate d'ammoniaque en présence d'un excès de sel d'ammonium.

Par contre, le dimétaphosphate de plomb n'est pas précipité dans les mêmes conditions, si on fait la séparation à *froid et en milieu assez dilué* (1 gr. par litre). Ce sel, très cristallin, ne se forme qu'au bout d'un certain temps à la température ordinaire. Il suffit donc de *filtrer rapidement* l'ortho, le pyro et le métaphosphate amorphe pour ne pas avoir sur le filtre les cristaux de dimétaphosphate de plomb.

Cette méthode nous a permis d'obtenir, en partant des solutions d'acide méta préparées par les quatre méthodes d'hydratation, des liqueurs ne contenant que du PbP^2O^6 et un peu de $Pb(NO^3)^2$. En concentrant sous vide, on obtient le sel cristallisé, qu'on lave, puis décompose par H^2S en présence d'eau. La solution obtenue, débarrassée d'hydrogène sulfuré, contient de l'acide dimétaphosphorique à 98-99 %. Ce dernier ne coagule pas du tout l'albumine et s'hydrate en acide pyrophosphorique, l'hydratation étant plus rapide à chaud qu'à froid. Il donne facilement des sels cristallisés.

Ces caractères sont tout à fait différents de ceux de l'acide métaphosphorique ordinaire, hautement polymérisé, qui coagule abondamment l'albumine, s'hydrate en acide orthophosphorique, et donne des sels amorphes avec les métaux lourds.

Nous donnerons plus de détails sur l'acide dimétaphosphorique dans les chapitres V, VI et VII.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE ET DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE DU COMMERCE

I. — ANOMALIES DE L'HYDRATATION DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit plusieurs méthodes d'hydratation lente de l'anhydride phosphorique. Malgré les perfectionnements que nous y avons apportés, nous n'avons jamais pu obtenir une solution contenant 100 % d'acide métaphosphorique. En effet, on constate toujours une légère différence entre les titres vis-à-vis de l'hélianthine et de la phénolphthaléine, ce qui nous permet de conclure à la présence d'un autre acide phosphorique. Quoique nous ayons pris toutes les précautions nécessaires pour éviter l'hydratation ultérieure de l'acide méta en acide ortho, cette anomalie persiste. Nous sommes donc amené à supposer que cet acide, provenant très probablement d'une impureté de l'anhydride phosphorique, se produit en même temps que le dernier s'hydrate pour former l'acide méta.

II. — SUBLIMATION DE L'ANHYDRIDE COMMERCIAL

Pour essayer d'expliquer l'anomalie, nous avons fait la sublimation de l'anhydride commercial, dans l'espoir d'obtenir un produit plus pur.

On chauffe, dans un tube Pyrex, de l'anhydride phosphorique ordinaire à 300° environ. Sa vapeur lourde, entraînée au moyen d'un courant d'air sec, cristallise sur la paroi froide d'un grand tube. Afin d'éviter toute hydratation causée par l'humidité atmosphérique, on fait communiquer l'appareil avec des colonnes desséchantes.

Le produit obtenu a un aspect neigeux. Il se présente au microscope sous forme de petits cristaux biréfringents.

Dissous dans l'eau, soit directement, soit au moyen de la méthode à l'éther, il donne une solution contenant une quantité importante d'acide étranger (jusqu'à 20 %), calculée d'après les titres vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine.

Donc, au lieu de purifier le produit, la sublimation ne fait que concentrer l'impureté. D'après GMELIN-KRAUT (1), l'anhydride phosphoreux bout à 173,1°; il se volatilise donc plus facilement que l'anhydride phosphorique. Pour vérifier si le premier était présent, nous avons d'abord étudié les réactions caractéristiques de l'acide phosphoreux en solution aqueuse.

(1) GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorg. Chem.*, I (Abt. 3), 92, 1911.

III. — RÉACTIONS DE L'ACIDE PHOSPHOREUX

Nous avons préparé une solution d'acide phosphoreux en faisant réagir du trichlorure de phosphore sur l'eau glacée. Après avoir chassé l'acide chlorhydrique par aspiration, nous avons étudié ses réactions caractéristiques. (Solution employée: M/50 environ.)

1° La réduction de l'iode est très nette, mais à condition qu'on mette un excès de bicarbonate de sodium. Par contre, la réduction du permanganate de potassium en milieu sulfurique n'est pas très sensible.

2° La précipitation du calomel dans une solution de chlorure mercurique est également sensible. Si on redissout le précipité dans l'acide nitrique concentré et chaud, on peut doser la quantité de Cl précipité, d'où la quantité de sel réduit.

3° Après avoir neutralisé préalablement l'acide, on obtient un précipité noir par l'addition de nitrate d'argent.

IV. — CONFIRMATION DE LA PRÉSENCE D'ANHYDRIDE PHOSPHOREUX DANS LE P^2O^5 COMMERCIAL

En appliquant les réactions précédentes à la recherche de l'acide phosphoreux dans la solution aqueuse de P^2O^5 commercial, nous avons eu toujours des résultats positifs, ce qui est d'accord avec

le travail de THORPE et TUTTON (1). Cela explique d'une part l'écart des titres vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine, et d'autre part l'enrichissement en impureté de l'échantillon par sublimation, à cause de la facile volatilité de l'anhydride phosphoreux.

Ceci étant établi, nous avons cru utile de rechercher une méthode de préparation de l'anhydride phosphorique pur, exempt d'anhydride phosphoreux, à partir duquel on peut espérer obtenir de l'acide méta pur ayant le même titre à l'hélianthine et à la phtaléine de phénol.

V. — PRÉPARATION DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE PUR CRISTALLISÉ A PARTIR DU PRODUIT COMMERCIAL

D'après HAUTEFEUILLE et PERREY (2), l'anhydride phosphorique cristallisé s'obtient par la distillation des produits de la combustion *complète* du phosphore; il distille à 250°. D'autre part, l'anhydride phosphoreux bout à 173,1°. A 70°, sa tension de vapeur atteint déjà 37,5 mm. Hg (3).

Nous avons fait vaporiser d'abord ces deux anhydrides, puis refroidi la vapeur dans un tube chauffé à 70° sous vide; l'anhydride phosphorique cristallise, tandis que l'anhydride phosphoreux, ayant une tension de vapeur considérable dans le vide, reste à l'état gazeux. Nous avons réalisé cette séparation de la façon suivante:

(1) THORPE et TUTTON, *Chem. N.*, 61, 212, 1890; *Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chem.*, I (Abt. 3), 98, 1911.

(2) HAUTEFEUILLE et PERREY, *C. R.*, 99, 33, 1884.

(3) GMELIN-KRAUT, *loc. cit.*

On chauffe à 300° , dans un tube Pyrex, de l'anhydride phosphorique commercial. La vapeur des deux anhydrides passe dans un long tube de quartz chauffé très régulièrement à 70° , dans lequel l'anhydride phosphorique seul cristallise. La totalité de l'anhydride phosphoreux et une certaine partie de l'anhydride phosphorique restent à l'état gazeux et passent dans un grand tube froid dans lequel ils se solidifient. Ce dernier étant mis en communication avec une machine à vide, l'appareil entier est maintenu au-dessous de 5 mm. Hg de pression, et la vapeur se déplace dans le sens indiqué. Etant donnée la facilité avec laquelle les anhydrides s'hydratent, l'appareil doit être parfaitement desséché et mis à l'abri de toute humidité.

L'anhydride phosphorique cristallisé sur la paroi du tube de quartz est très blanc. Il est tout à fait exempt d'anhydride phosphoreux, car sa solution aqueuse ne donne plus les réactions de l'acide phosphoreux décrites plus haut.

En l'hydratant par la méthode à l'éther, on obtient de l'acide métaphosphorique dont les titres vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine sont presque identiques. La petite différence, de l'ordre d'un pour cent, provient probablement de la transformation de l'acide méta en acide ortho pendant les opérations. De même, on verra plus loin que l'acide préparé par la double décomposition du dimétaphosphate de plomb avec H^2S contient à peu près la même quantité d'acide transformé. On ne peut pas douter de la pureté du produit employé, puisqu'on est parti

d'un métaphosphate alcalin exactement neutre à l'hélianthine et à la phtaléine. C'est donc l'hydratation spontanée de l'acide méta qui est la cause de cette différence de virage.

Remarque. — Nous avons essayé de séparer les deux anhydrides par chauffage à 180° . L'anhydride phosphoreux se volatilise, tandis que l'anhydride phosphorique reste. L'expérience montre que cette méthode donne un résidu enrichi en P^2O^5 , mais elle ne constitue pas une séparation quantitative. Cependant, dans le cas où on a à purifier de l'anhydride phosphorique contenant beaucoup de P^2O^3 ou P^4O^6 , nous recommandons de faire l'enrichissement par cette méthode avant de commencer la purification définitive, décrite précédemment.

M. TRAVERS (1) a indiqué le danger de dessécher les gaz sur le P^2O^5 contenant du P^4O^6 qui, ayant une tension de vapeur à la température ordinaire, risque d'être entraîné. Pour éviter cet inconvénient, on peut utiliser notre méthode de préparation d'anhydride phosphorique pur.

VI. — ETUDE DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE DU COMMERCE

Quand nous avons examiné l'acide méta vitreux « glacial » du commerce, nous avons été frappé par son comportement très étrange à première vue :

(1) TRAVERS (A.), *Leçons de Chimie, II*, 150, Paris, 1931.

a) Sa solution aqueuse, fraîchement préparée à froid, a un titre à la phtaléine sensiblement double de celui à l'hélianthine. Il se présente donc comme l'acide orthophosphorique. Aussi les essais des réactions caractéristiques du dernier donnent des résultats positifs. Cependant, il doit encore exister de l'acide méta, puisque la solution coagule abondamment l'albumine.

b) Le titre en P^2O^5 , calculé d'après le virage à l'hélianthine, ne correspond pas du tout à la valeur trouvée par la méthode au molybdate d'ammonium, et lui est nettement inférieur.

c) Après chauffage prolongé — dix heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant ou à l'autoclave (120°) — suivi de refroidissement, l'acide donne un titre à la phtaléine dépassant *trois fois* le titre à l'hélianthine.

Ces anomalies, qui nous ont intrigué longtemps, sont dues à la présence dans l'acide « glacial » d'une quantité très importante de métaphosphate de sodium. L'analyse a donné 13,8 % de Na, ce qui correspond à 61,2 % de PO^3Na . BETTENDORF (1), en précipitant le sodium sous forme de chlorure par HCl concentré, obtint jusqu'à 15 % de Na dans son échantillon de PO^3H du commerce. Nous avons pu, en utilisant sa méthode, obtenir un abondant dépôt de $ClNa$.

La présence de sodium explique pourquoi le titrage acidimétrique à l'hélianthine n'a pas donné le titre

(1) BETTENDORF, *Z., analyt. Chem.*, 27, 25, 1888.

total. L'acide méta libre s'est d'ores et déjà transformé en ortho, qui a un titre à la phtaléine double de celui à l'hélianthine. Une autre partie, combinée avec le sodium, reste pratiquement inaltérée. Cette dernière, acidulée par H^3PO^4 également présent, coagule l'albumine.

Quand on fait chauffer la solution, le métaphosphate s'hydrate en présence de l'acide ortho. On a :



C'est ce phosphate primaire qui consomme la soude dans le titrage à la phtaléine, alors qu'il est neutre à l'hélianthine, ce qui explique la constance du titre vis-à-vis de ce dernier indicateur.

Nous avons préparé de l'acide méta vitreux renfermant à peu près la même proportion de sodium en calcinant de l'acide orthophosphorique partiellement neutralisé par le carbonate de sodium. Le produit obtenu se comporte tout à fait comme celui du commerce, mais il y reste du HPO^3 libre non transformé.

BETTENDORF crut que l'addition de Na a pour but d'augmenter la dureté des bâtons d'acide méta. Cependant, nous avons pu, en calcinant du $\text{PO}^4\text{H}(\text{NH}^4)^2$, obtenir de l'acide vitreux exempt de Na et de NH^3 , et plus dur que le produit du commerce. Par conséquent, nous croyons plutôt que la présence de sodium ne sert qu'à retarder la transformation de l'acide en question.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DES DIMÉTAPHOSPHATES CRISTALLISÉS ET DE L'ACIDE CORRESPONDANT

I. — MÉTHODE DE PASCAL ET M^{me} RÉCHID

Nous avons essayé de préparer le dimétaphosphate de sodium d'après la méthode indiquée par PASCAL et M^{me} RÉCHID (1):

« On chauffe un temps restreint l'acide phosphorique à une température modérée: 320° par exemple. On arrête quand apparaissent les premiers cristaux confus d'un polymère insoluble. Le produit résultant est dissous dans l'eau glacée. L'addition de soude en quantité théorique fournit alors une solution pratiquement pure de sel neutre, dont la formation est indiquée par le virage de l'hélianthine. Un excès d'alcool précipite du liquide une huile, ainsi purifiée de toute trace de sels étrangers; elle cristallise bientôt en un sel hydraté que nous formulons par anticipation $(\text{PO}^3)^2\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ ».

(1) PASCAL et M^{me} RÉCHID, *C. R.*, 196, 828, 1933.

Par cette méthode, nous avons toujours obtenu un métaphosphate dont le virage à l'hélianthine ne correspond pas exactement au virage à la phtaléine (1), ce qui démontre que le sel n'est pas pur. Aussi obtient-on facilement comme impureté un polymétaphosphate donnant naissance à un acide qui coagule l'albumine et précipite abondamment et immédiatement le nitrate de plomb.

On verra plus loin les causes de l'insuccès.

Remarque. — Nous avons préparé le « trimétaphosphate » suivant la méthode de KNORRE (2). Une partie du sel obtenu ne précipite pas immédiatement le nitrate de plomb, et le filtrat, concentré sous vide, donne des *cristaux* de métaphosphate de plomb. L'hydrogène sulfuré décompose ce dernier en libérant un acide méta qui ne coagule pas l'albumine et qui s'hydrate en acide ortho. Ces propriétés le rapprochent étroitement de $H^2P^2O^6$ décrit par M^{me} RÉCHID.

II. — MÉTHODE DE FLEITMANN

FLEITMANN (3) a préparé le dimétaphosphate en chauffant les oxydes ou les sels de Cu, Mn ou Zn en présence d'un excès d'acide orthophosphorique à 350° environ.

Nous avons constaté que, par cette méthode, on ne peut pas obtenir le dimétaphosphate rigoureusement pur. En effet, la déshydratation par simple

(1) Ecart de 5 % environ.

(2) KNORRE, *Zeit. anorg. Chem.*, 24, 369, 1900.

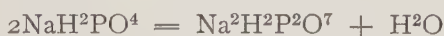
(3) FLEITMANN, *Pogg. Ann.*, 65, 364, 1845.

chauffage ne donne jamais un produit bien déterminé. D'une part, si on arrive à transformer tout le pyro en méta, ce dernier a d'ores et déjà commencé à se polymériser. D'autre part, si on prend la précaution de ne pas polymériser le méta en augmentant la durée du chauffage, le produit obtenu contient alors toujours un résidu de pyro non déshydraté. On arrive à des résultats semblables en déshydratant l'acide orthophosphorique à 320° par la méthode de PASCAL et M^{me} RÉCHID.

III. — MÉTHODE A L'ORTHOPHOSPHATE

Nous avons mis au point deux méthodes de préparation de dimétaphosphate de sodium cristallisé pur.

La première méthode consiste dans la déshydratation du phosphate primaire par chauffage à 250° seulement sous vide. Il est logique d'admettre qu'on a successivement :



Or, on obtient le phosphate primaire *naissant* en chauffant le phosphate disodique avec du nitrate d'ammonium ou du chlorure d'ammonium, en raison de la décomposition de ces sels. Nous avons préféré l'emploi du mélange des deux sels ammoniacaux qui semble réagir plus rapidement et donne une déshy-

dratation plus satisfaisante. Les proportions employées sont les suivantes :

Na^2HPO^4 . $12\text{H}^2\text{O}$: 5 parties

NH^4NO^3 : 1 partie

NH^4Cl : 1 partie

Pour éviter la polymérisation du dimétaphosphate de sodium, nous avons essayé d'abaisser la température autant que possible. Nous avons constaté qu'en faisant le vide, la déshydratation se poursuivait beaucoup plus facilement et rapidement. La température optima pour obtenir un bon résultat est de 250° . On arrête au bout de huit heures de chauffage.

Le produit obtenu, lentement refroidi, est dissous dans l'eau. Si la dissolution n'est pas exactement neutre à l'hélianthine, on ajoute quelques gouttes de soude ou d'acide pour *ramener à la neutralité exacte*. Cette précaution est très importante, car si le *pyrophosphate acide* de sodium (neutre à l'hélianthine) existe comme impureté, il sera complètement séparé par cristallisation fractionnée à cause de sa très grande solubilité; tandis que le pyrophosphate neutre (alcalin vis-à-vis de l'hélianthine) qui est beaucoup moins soluble, sera moins facile à éliminer.

Ensuite, on fait cristalliser plusieurs fois le dimétaphosphate jusqu'à disparition complète de l'ion Cl. Le sel, qui cristallise très bien, est biréfringent. *Il est exactement neutre à l'hélianthine et à la phtaléine*, ce qui démontre l'absence de pyrophosphate ou

d'orthophosphate comme impureté, les virages de ces deux derniers n'étant pas identiques vis-à-vis des deux indicateurs.

L'analyse donne la composition suivante:

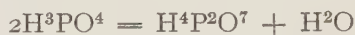
$\text{Na}_2\text{P}^2\text{O}^6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
	Trouvé (1)	Trouvé (2)	Calculé
Na_2O	24,05 %	24,37 %	24,03 %
P^2O^5	54,77 %	54,74 %	55,02 %
H_2O (par dif.).....	21,18 %	20,89 %	20,95 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Le sel anhydre, que PASCAL et M^{me} RÉCHID (*loc. cit.*) n'ont pas réussi à préparer par chauffage, peut être obtenu par un long séjour à côté de l'anhydride phosphorique sous vide. L'analyse et la cryoscopie (voir plus loin) lui donnent la formule $\text{Na}_2\text{P}^2\text{O}^6$.

En solution *diluée*, le dimétaphosphate de sodium ne précipite pas immédiatement le nitrate de plomb, comme le font les autres métaphosphates. En solution concentrée, on obtient plus facilement le dimétaphosphate de plomb, également bien cristallisé. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, il donne un acide métaphosphorique qui ne coagule pas l'albumine, et qui s'hydrate en donnant de l'acide pyrophosphorique.

IV. — MÉTHODE A L'ACIDE PHOSPHORIQUE

En calcinant l'acide orthophosphorique pur, on a :



Si la température est trop élevée, on risque de polymériser l'acide dimétaphosphorique formé. En faisant en même temps le vide, nous avons trouvé que la température de 240° était nécessaire et suffisante. Au-dessus de cette température, l'acide commence à se polymériser; cela est d'autant plus important que la température est plus élevée. On arrête au bout de six heures de chauffage.

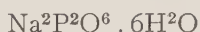
Le produit obtenu, lentement refroidi, est dissous dans l'eau glacée. On neutralise par le carbonate de sodium jusqu'au virage de l'hélianthine.

L'expérience montre qu'il est impossible d'obtenir uniquement le dimétaphosphate pur par ce simple procédé. Si le diméta n'est pas encore polymérisé, il y a certainement encore du pyro et même parfois de l'ortho. Pour l'obtenir pur, nous employons la méthode que nous avons mise au point pour la séparation des ortho-, pyro- et métaphosphates, qui est déjà décrite plus haut. Dans ce cas particulier, on emploie seulement 10 % de sel de zinc en excès pour précipiter la somme du pyro et de l'ortho, qu'on calcule approximativement d'après la différence de virages vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine.

Quand la séparation est terminée, on ajoute un léger excès de soude pour faire passer le sel de zinc à l'état de zincate soluble. On verse immédiatement de l'alcool pour précipiter le dimétaphosphate de sodium, sans lui laisser le temps de s'hydrater en pyro en présence de la soude libre.

Le sel, bien lavé à l'alcool à 30 %, est redissous dans l'eau. S'il est légèrement alcalin à l'hélianthine, on ajoute quelques gouttes d'acide pour revenir exactement à la neutralité. Après une nouvelle cristallisation, on a le dimétaphosphate de sodium pur, neutre vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine. Acidulé par l'acide acétique, il ne coagule pas l'albumine. Il ne précipite pas immédiatement le nitrate de plomb quand on part d'une solution assez diluée (1 gr./litre par exemple).

L'analyse lui donne la formule :

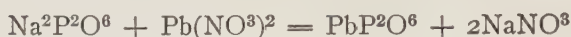


	Trouvé (1)	Trouvé (2)	Calculé
	—	—	—
Na ² O	19,95 %	19,87 %	19,87 %
P ² O ²	45,76 %	45,92 %	45,51 %
H ² O (par dif.).....	34,29 %	34,21 %	34,62 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

On peut obtenir le sel anhydre en enlevant les 6H²O par l'anhydride phosphorique sous vide.

V. — PRÉPARATION DU SEL DE PLOMB
ET DE L'ACIDE CORRESPONDANT

Nous avons vu que la solution *diluée* de dimétaphosphate de sodium ne précipite pas immédiatement le nitrate de plomb. Cependant, si la solution est relativement concentrée (1 : 10), la double décomposition a lieu assez rapidement, donnant du dimétaphosphate de plomb cristallisé. On a :



Le sel obtenu, peu soluble, peut être débarrassé du nitrate de plomb par lavage.

L'acide correspondant, qui s'hydrate spontanément et progressivement même à froid, ne se conserve pas. *On le prépare seulement au moment de l'étudier.* Pour l'obtenir, on agite dans un flacon le sel de plomb avec de *l'eau glacée*, en même temps qu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On a :



Le sulfure de plomb, qui se forme progressivement, enveloppe les cristaux de dimétaphosphate et empêche la réaction de s'achever. Nous avons constaté que si l'on mettait des petits morceaux de verre dans le flacon secoué, le sulfure se détache des cristaux et la réaction est nettement accélérée.

Après saturation, on filtre, et on chasse H^2S en faisant barboter un courant d'air. Toutes les opérations doivent être effectuées aussi rapidement que possible et les flacons doivent être entourés de glace.

Malgré ces précautions, on ne peut obtenir que de l'acide à 99 %. Comme nous avons vu plus haut, une petite quantité d'acide doit être déjà transformé pendant les opérations. Nous ne pouvons l'expliquer que par cette hypothèse, puisque nous partons du métaphosphate rigoureusement pur, exempt de pyro- et d'orthophosphate.

L'acide ainsi obtenu s'hydrate en donnant de l'acide pyrophosphorique. Il ne coagule pas du tout l'albumine.

CHAPITRE VI

VITESSE D'HYDRATATION DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

Nous avons vu au chapitre premier les désaccords existant entre les travaux antérieurs en ce qui concerne la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique. Il nous semble que les auteurs ont eu en main des acides métaphosphoriques un peu différents. Aussi avons-nous cru utile d'examiner plusieurs acides préparés par des méthodes variées.

I. — PROCÉDÉ OPÉRATOIRE

On sait que la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique augmente très vite avec la température. Afin d'obtenir une température rigoureusement constante, nous avons utilisé soit un thermostat électrique, soit une jaquette thermostatique au méthanol ou à l'éthanol.

La concentration a également une influence. Pour la maintenir constante, nous avons employé un réfrigérant ascendant. On peut également employer

des tubes scellés ou un flacon hermétiquement-fermé.

Nous avons toujours employé de l'acide métaphosphorique préparé au moment de l'étude, parce qu'il se transforme spontanément même à froid. Au moyen d'un chauffage très énergique, on le porte à la température du thermostat aussi rapidement que possible. Après avoir fait une première prise, on fait passer le liquide dans le thermostat, et on fait des prélèvements à des intervalles de temps réguliers.

Toutes les prises doivent être immédiatement refroidies par la glace, et titrées aussitôt. Notre méthode de séparation nous permet d'analyser le mélange des acides ortho-, pyro-, et métaphosphorique. Dans les cas où il n'existe qu'un mélange des acides méta et pyro, ou méta et ortho, nous avons employé les titrages acidimétriques à l'hélianthine et à la phtaléine, d'après SABATIER (*loc. cit.*).

Soit a le titre à l'hélianthine et b_1 le titre à la phtaléine. A l'instant t_1 , on a la concentration de l'acide métaphosphorique non transformé :

$$C_1 = \frac{100 (a - b_1)}{a} \%$$

le titre b_1 étant compté à partir du virage de l'hélianthine.

L'indication t_0 dans les diagrammes représente le temps nécessaire pour toutes les opérations préparatoires, y compris celui qu'il faut pour élever l'acide

à la température du liquide jusqu'à celle du thermostat.

Nous avons tracé les courbes en portant le logarithme de la concentration de l'acide métaphosphorique non transformé en ordonnée et le temps en abscisse.

II. — CAS DE L'ACIDE PRÉPARÉ

A PARTIR DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE

Nous avons commencé par étudier la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique préparé par addition directe de l'anhydride phosphorique dans un excès d'eau. C'est cet acide que la plupart des auteurs ont employé. Comme nous avons déjà vu dans le chapitre III, *l'acide méta ainsi préparé s'hydrate directement en ortho*, sans qu'on puisse mettre en évidence l'acide pyro au cours de la transformation.

L'analyse donne les résultats suivants :

Temps (heures)	Méta (%)	(Log. méta %)
0	80,1	1,904
1	48,0	1,682
2	31,4	1,497
3	21,8	1,338
4	16,8	1,226
5	12,3	1,091
6	9,40	0,973
7	9,07	0,958
8	8,55	0,932

Température: 70° - Concentration en P_2O_5 : 16 gr. 6/litre

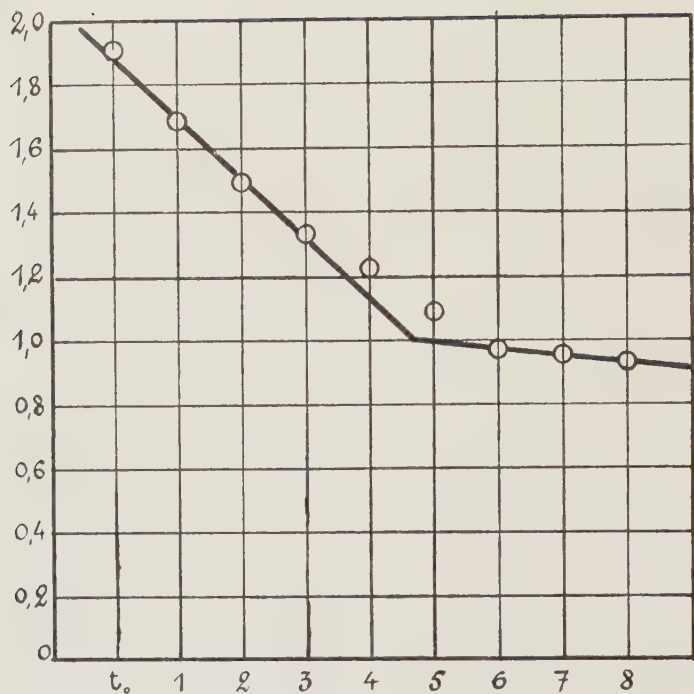


FIG. 1
Courbe de vitesse d'hydratation
de l'acide métaphosphorique
préparé à partir de l'anhydride phosphorique

La courbe se compose sensiblement de deux droites représentant vraisemblablement deux états différents de polymérisation de l'acide métaphosphorique. Elle ressemble beaucoup à celles qu'a obtenues PRIDEAUX (*loc. cit.*) à l'aide des mesures de conductibilité électrique. En faisant varier la température et la concentration, nous avons obtenu des courbes ayant la même allure générale.

III. — CAS DE L'ACIDE PRÉPARÉ
A PARTIR DU SEL DE PLOMB

HOLT et MEYERS (*loc. cit.*), ont cru que les solutions de l'acide métaphosphorique préparé par déshydratation de l'acide ortho contenait des molécules complexes, mais que lorsqu'il a été préparé par décomposition du sel de plomb, il donnait des molécules simples.

Il nous paraît difficile d'admettre que le passage au sel de plomb change l'état de polymérisation de l'acide. Si l'hypothèse de ces auteurs est exacte, on doit obtenir une droite comme courbe de vitesse d'hydratation. Dans le cas contraire, on verrait peut-être des anomalies dans la courbe.

Nous avons préparé le sel de plomb par double décomposition du métaphosphate ordinaire (complexe et hautement polymérisé) avec le nitrate de plomb. Le sel obtenu, bien lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après la filtration, on chasse l'excès d'acide sulfhydrique que contient le filtrat en faisant barboter un courant d'air.

L'acide métaphosphorique ainsi obtenu est chauffé à 70°, et étudié suivant la méthode indiquée plus haut. Il s'hydrate directement en acide orthophosphorique.

Temps (heures)	Méta (%)	(Log. méta %)
0	51,6	1,712
1/2	40,3	1,605
1	29,0	1,462
1 1/2	23,6	1,373
2	21,5	1,332
2 1/2	19,5	1,289
3	17,9	1,253
3 1/2	15,6	1,193
4	15,2	1,182
4 1/2	13,2	1,121
5	10,6	1,025

Température : 70° - Concentration en P^2O^5 : 9 gr. 53/litre

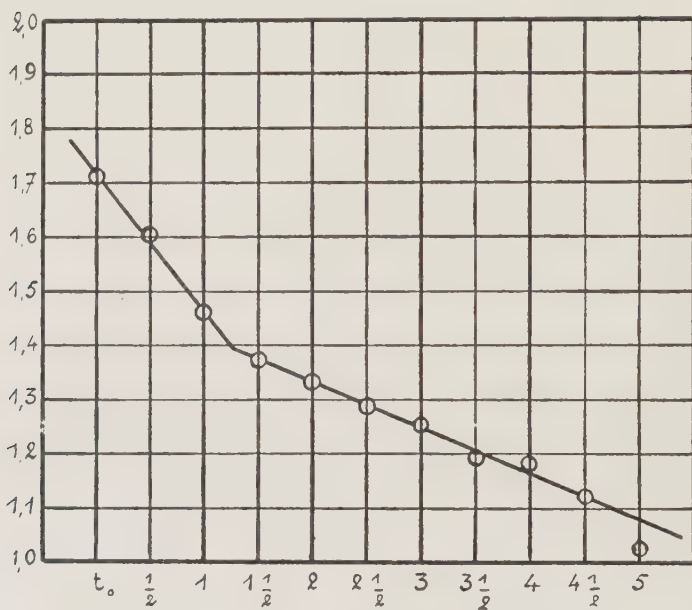


FIG. 2
Courbe de vitesse d'hydratation
de l'acide métaphosphorique
préparé à partir du sel de plomb

La courbe se compose également de deux droites. Il est donc difficile d'admettre que l'acide préparé à partir du sel de plomb donne des molécules simples.

IV. — CAS DE L'ACIDE DIMÉTAPHOSPHORIQUE A 66° C.

Dans les cas précédents, la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique ne suit aucun ordre simple de réaction. Nous avons donc retrouvé les phénomènes déjà constatés par PRIDEAUX, HOLT et MEYERS. Cependant, nous avons pensé qu'en partant d'un corps tout à fait pur, dont on connaît exactement la constitution et l'état de polymérisation, on pourrait obtenir quelque chose de plus simple.

Dans ce but, nous avons utilisé l'acide dimétaphosphorique préparé à partir du sel alcalin cristallisé, d'après la méthode indiquée au chapitre V. Nous avons constaté qu'à 66°, et pour la concentration en $P^2O^5 = 9,37$ gr./litre, l'acide s'hydrate en donnant, pendant toute la durée de l'expérience, de l'acide pyrophosphorique.

Temps (heures)	Méta (%)	Log. (méta %)
0	68,7	1,837
1/2	57,7	1,761
1	48,2	1,683
1 1/2	41,5	1,618
2	33,2	1,521
2 1/2	27,8	1,444
3	22,9	1,360
3 1/2	19,0	1,279
4	15,8	1,199

Température: 66° - Concentration en P_2O_5 : 9 gr. 37/litre

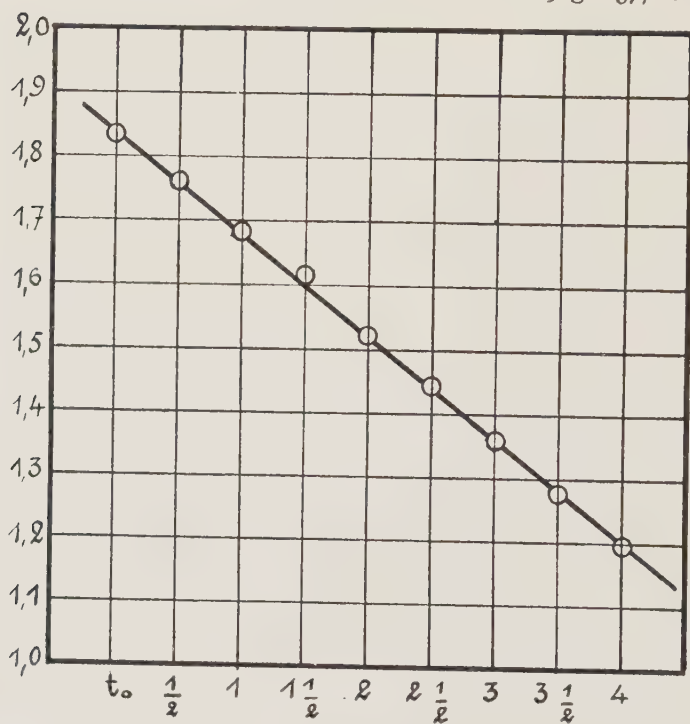


FIG. 3
Courbe de vitesse d'hydratation
de l'acide dimétaphosphorique à 66°

La courbe est rigoureusement une droite. C'est un résultat tout à fait normal, auquel on doit s'attendre, puisque la réaction :



est unimoléculaire. L'acide ne possédant pas d'autres polymères, les anomalies constatées dans les cas précédents ne se retrouvent pas. En présence d'un grand excès d'eau, on peut considérer la concentration en H^2O comme constante. La vitesse de transformation est donc à chaque instant proportionnelle à la masse d'acide dimétaphosphorique non hydraté. Soient a la quantité totale d'acide dimétaphosphorique, x la quantité d'acide méta disparu, et dx la quantité d'acide transformé pendant le temps infiniment petit dt , on a :

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

ou

$$\frac{dx}{a - x} = Kdt$$

l'intégration donne :

$$- \log (a - x) = Kt + C^{\text{ste}}$$

ce qui est l'équation d'une droite.

La vitesse d'hydratation de l'acide dimétaphosphorique est donc une réaction du premier ordre.

V. — CAS DE L'ACIDE DIMÉTAPHOSPHORIQUE
A 78° C.

A 78°, l'hydratation de l'acide de même concentration devient plus compliquée.

Temps (minutes)	Méta (%)	Log. (méta %)
0	62,8	1,798
15	36,7	1,565
30	23,9	1,378
45	21,8	1,339
60	19,6	1,292
75	16,3	1,212
90	13,7	1,136

Température : 78° - Concentration en P^2O^5 : 9 gr. 37/litre

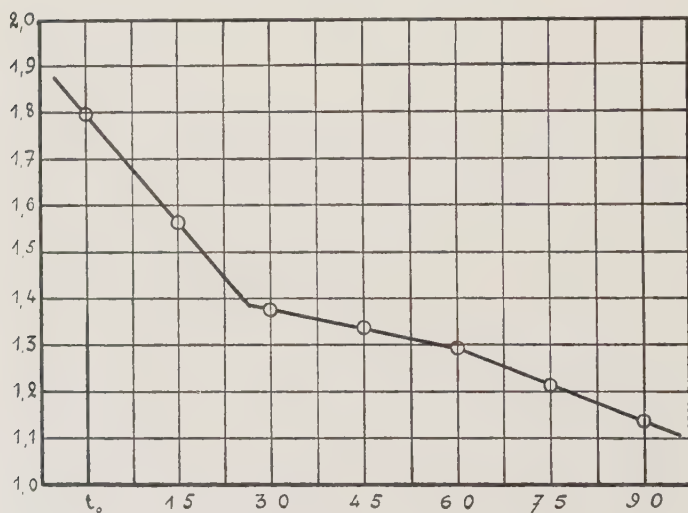
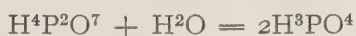
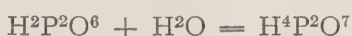


FIG. 4

Courbe de vitesse d'hydratation de l'acide dimétaphosphorique à 78°

La courbe n'est plus une droite. Cela est dû à la superposition des deux réactions à 78° :



Le pyro a été nettement décelé par le sulfate de zinc en milieu acétique; et l'ortho par la méthode indiquée plus loin.

Nous avons contrôlé, par ailleurs, les phénomènes précédents en partant de la solution d'acide pyrophosphorique pur ayant la même concentration en P^2O^5 . Cette dernière, chauffée pendant quatre heures à 66°, ne contient pas du tout d'acide ortho. Par contre, à 78°, on voit apparaître progressivement H^3PO^4 . La caractérisation de ce dernier a été faite non seulement au moyen de la méthode d'analyse décrite au chapitre II, mais encore à l'aide de l'acide molybdique soluble (solution du dihydrate jaune) qui donne immédiatement une coloration jaune avec des traces d'acide orthophosphorique. Grâce à cette expérience, on comprend mieux les courbes de vitesse d'hydratation de l'acide diméthaphosphorique.

Remarque. — La préparation de la solution de l'acide pyro exempt de l'acide ortho est assez délicate. Nous l'avons faite de la façon suivante: On mélange un léger excès de $\text{Pb}(\text{NO}^3)^2$ avec du $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7$. Le précipité contient du pyrophosphate de plomb et parfois aussi une petite quantité d'or-

thophosphate. Pour éliminer ce dernier, on ajoute assez d'acide pour avoir un p_H voisin de 3, et on agite bien. Dans ce milieu, l'orthophosphate se dissout, tandis que le pyrophosphate reste inattaqué. Ce sel, bien lavé, est décomposé par H^2S . Les détails opératoires et les précautions à prendre sont celles décrites pour la préparation de l'acide dimé-
ta. (Voir chapitre V.)

CHAPITRE VII

ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DES SOLUTIONS DE MÉTAPHOSPHATES

I. — GÉNÉRALITÉS

Nous avons employé la cryoscopie pour déterminer l'état de polymérisation de divers métaphosphates que nous avons préparés et étudiés. Elle nous a également servi à confirmer une série d'observations faites au cours de diverses réactions.

Pour déterminer le poids moléculaire, nous avons préféré l'emploi des métaphosphates neutres à celui des acides métaphosphoriques, parce qu'on aurait pu craindre la transformation de ces derniers au cours des opérations.

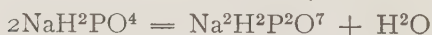
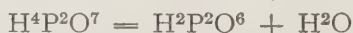
Nous avons choisi l'eau comme solvant, car ce sont les solutions aqueuses que nous avons utilisées et étudiées dans toutes les réactions. Il serait imprudent d'admettre les poids moléculaires déterminés dans d'autres solvants, puisque l'état de polymérisation du corps étudié peut varier avec ces derniers. D'ailleurs, les métaphosphates sont peu solubles dans la plupart des solvants organiques.

Etant donné que le métaphosphate de sodium est formé d'un acide fort (1) et d'une base forte, l'ionisation en solution très diluée est pratiquement totale. Puisque chaque ion se comporte comme une molécule dans l'abaissement cryoscopique, nous pouvons donc admettre que le poids moléculaire apparent trouvé est égal à la valeur réelle divisée par le nombre des ions.

Nous avons employé un appareil de cryoscopie du type courant avec un thermomètre de Beckmann. La méthode cryoscopique utilisée est celle recommandée par W. OSTWALD et R. LUTHER (2).

II. — CAS DU DIMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM

D'après les équations :



on devrait obtenir normalement l'acide diméta en partant de l'acide orthophosphorique, et le dimétaphosphate en partant du sel primaire. D'autre part, la facilité avec laquelle l'acide obtenu se transforme en acide pyrophosphorique nous fait penser qu'il faut lui attribuer la formule du dimère. On aurait :



(1) KIEHL et HILL, *Amer. Chem. Soc.*, 54, 1332, 1932.

(2) OSTWALD et LUTHER, *Phys. Chem. Messungen*, p. 288, Leipzig, 1902.

Ces conceptions chimiques ont été confirmées par la cryoscopie.

Pour les concentrations de 40 gr./litre et de 30 gr./litre en métaphosphate de sodium, la cryoscopie a donné les poids moléculaires 69,6 et 68,4. Par extrapolation, on obtient la valeur de 65,8, correspondant à une solution infiniment diluée. En admettant l'ionisation totale, on calcule pour le poids moléculaire apparent 51 pour le monométa, 68 pour le diméta, et 76,5 pour le triméta. Bien que le chiffre trouvé n'égale pas exactement celui calculé pour le dimère, il s'en rapproche cependant suffisamment, et surtout il est assez éloigné de ceux du monomère et du trimère, pour que nous puissions adopter la formule $\text{Na}^2\text{P}^2\text{O}^6$.

III. — CRYOSCOPIE DU DIMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM DANS LE SEL DE GLAUBER

On sait que la cryoscopie des sels de sodium dans le sel de Glauber ($\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$) donne des poids moléculaires réels [pas d'ionisation] (1).

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la détermination du poids moléculaire du sel en question. Nous avons constaté que, dans ce milieu particulier, *l'abaissement dû au métaphosphate est toujours nul*. Quoique nous ayons augmenté la quantité de ce dernier, nous n'avons pu obtenir le moindre effet. Nous avons vérifié que nous étions

(1) LÖWENHERZ (R.), *Z. Phys. Chem.*, 18 (3), 70, 1895.

bien dans de bonnes conditions expérimentales, car il suffisait d'ajouter un peu d'un sel étranger pour obtenir un abaissement immédiat.

Pour expliquer ces phénomènes, nous pensons que le dimétaphosphate de sodium dissous dans le sel de Glauber est hautement polymérisé. Ayant un poids moléculaire très élevé, il donne un abaissement cryoscopique presque nul.

IV. — CAS DU MÉTAPHOSPHATE VITREUX

Nous avons préparé le métaphosphate de sodium vitreux en calcinant le dimétaphosphate à 900° pendant deux heures.

Pour les concentrations de 30 gr./litre, et 20 gr./litre, les poids moléculaires trouvés sont 375 et 363. L'extrapolation à l'origine donne la valeur de 338.

Le métaphosphate de sodium vitreux est donc un métaphosphate hautement polymérisé. Les abaissements cryoscopiques donnés par les sels hautement polymérisés étant tous voisins, la précision de la cryoscopie n'est pas suffisante pour déterminer exactement l'état de polymérisation.

D'après ces expériences, on peut conclure que l'élévation de température a pour effet de polymériser le métaphosphate. Il nous reste à vérifier que l'élévation locale de température a également la même influence.

La solution du polymétaphosphate, acidulée par l'acide acétique, coagule la solution fraîche d'albumi-

ne d'œuf. Cela confirme le travail de PASCAL et de M^{me} RÉCHID.

Remarques sur la réaction de coagulation de l'albumine. — Nous avons préparé une solution d'albumine en agitant pendant deux heures le blanc d'un œuf *frais* avec un litre d'eau, et avons recherché la sensibilité approximative de la coagulation provoquée par l'acide métaphosphorique hautement polymérisé. Nous avons remarqué que l'albumine coagulée redevient claire quand on ajoute un excès de ce dernier. L'addition de potasse produit le même effet. La concentration minima en acide métaphosphorique pour obtenir une coagulation nette et immédiate est de M/100 par litre.

Nous avons mélangé une quantité importante d'albumine avec un peu d'acide métaphosphorique hautement polymérisé. Nous avons constaté que le filtrat contenait encore de l'acide méta. L'agitation et le contact prolongé n'ont pas donné un meilleur résultat. Il est donc impossible de séparer cet acide d'avec les autres par cette méthode.

V. — CAS DU MÉTAPHOSPHATE PRÉPARÉ A PARTIR DE L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE

Nous avons préparé une solution de métaphosphate de sodium en neutralisant l'acide métaphosphorique obtenu par addition directe de l'anhydride phosphorique dans un *excès d'eau glacée*. L'hydratation a été faite sans aucune précaution spéciale

pour éviter l'élévation locale de température causée par la réaction violente de l'anhydride sur l'eau. Cette solution coagulait l'albumine.

Pour les concentrations de $N/10 \times 1,062$ et $N/10 \times 1,590$, les poids moléculaires trouvés sont 118,2 et 125,9. L'extrapolation à l'origine donne la valeur de 98,3. La solution contient donc certainement du métaphosphate hautement polymérisé. En admettant l'ionisation totale, le poids moléculaire calculé pour le décamère est 92,7. Quoique la solution étudiée contint environ 9 % d'orthophosphate, le poids moléculaire moyen n'était aucunement augmenté, parce que la valeur calculée pour NaH^2PO^4 est plus faible que celle pour $Na^2P^2O^6$. C'est donc la haute polymérisation de l'acide métaphosphorique qui est l'unique cause du poids moléculaire élevé.

Au chapitre III, nous avons établi chimiquement la polymérisation de l'acide dimétaphosphorique naissant causée par élévation *locale* de température. Nous venons de confirmer, à l'aide de la cryoscopie, que la solution ordinaire d'anhydride phosphorique dans l'eau donne un acide métaphosphorique hautement polymérisé.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE DIVERS PROBLÈMES ANALYTIQUES

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE ET SÉPARATION DU TITANE D'AVEC L'ALUMINIUM EN PRÉSENCE DU FER

I. — INTRODUCTION

Les dosages de ces métaux, l'un à côté de l'autre, présentent de nombreuses difficultés à cause de leurs propriétés chimiques très voisines. Si la précipitation de l'un est complète, on risque souvent de précipiter également une petite quantité de l'autre. C'est seulement dans des conditions correspondant à des zones de p_H très étroites qu'on arriverait à les séparer quantitativement. Dans ce travail, nous avons essayé d'une part, d'arriver à ce but, c'est-à-dire de doser chaque élément après l'élimination complète des autres; et d'autre part, de doser directement l'un des métaux en présence des autres sans que l'élimination, qui est souvent longue et plus ou moins précise, soit nécessaire.

II. — ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

En l'absence du fer, L. KAYSER (1) a proposé de séparer le titane d'avec l'aluminium par hydrolyse du premier dans une zone de p_H *très étroite* ($1,5 < p_H < 1,7$).

D'après G.-S. JAMIESON et R. WRENSHALL (2), on peut séparer le titane du fer ferreux et de l'aluminium, en le précipitant sous forme de phosphate en présence d'acide tartrique, à condition qu'il y ait suffisamment d'acide chlorhydrique dans la solution.

Nous avons essayé cette méthode, qui laisse beaucoup à désirer. D'une part, le précipité de titane n'a pas de composition fixe, et on est obligé de le transformer en TiO^2 pour pouvoir le peser. D'autre part, le phosphate de titane, volumineux, colloïdal, long à filtrer et à laver, entraîne très facilement l'aluminium et le fer par adsorption. Cette méthode n'est donc pas à recommander, surtout pour les analyses industrielles qui doivent être très rapides.

F.-P. TREADWELL (3) a indiqué comme la meilleure, la méthode de Gooch, qui repose sur le fait que si l'on fait bouillir une solution de sels d'aluminium et de titane, fortement acidulée par CH^3CO^2H , en présence d'un acétate alcalin, tout le titane précipite à l'état d'acétate basique, tandis que l'alumi-

(1) KAYSER (L.), *Chem. Soc. Abst.*, 2, 704, 1924; *Z. anorg. Chem.*, 138, 43, 1924.

(2) JAMIESON (G.-S.) et WRENSHALL (R.), *Chem. Soc. Abst.*, 2, 298, 1914.

(3) TREADWELL (F.-P.), *Kurzes Lehrbuch der anal. Chem.*, II, 98, 1930.

nium reste en solution. D'après O.-L. BARNEBEY et R.-M. ISHAM (1), cette méthode donne des résultats trop élevés, quand il y a un grand excès de fer.

GALLO (2), en se servant du zinc granulé, réduit directement le titane à froid en dix heures. Le sel titaneux est ensuite titré par une solution d'alun ferrique. Nous verrons plus tard que cette méthode donne des résultats trop bas, comme BARNEBEY et ISHAM (*loc. cit.*) l'ont d'ailleurs déjà indiqué.

En résumé, ces méthodes de séparation laissent encore à désirer, et la recherche de nouvelles méthodes précises et rapides de dosage direct du titane et de l'aluminium en présence du fer présenterait un grand intérêt, surtout au point de vue de l'analyse industrielle.

III. — PRÉPARATION DE LIQUEURS DE TITRE CONNU

Nous avons commencé par préparer des liqueurs de titre connu. Pour faire la liqueur de titane, on attaque de l'acide titanique pur par le bisulfate de potassium, on reprend par l'acide sulfurique dilué (10 %), et on dilue à un litre. Afin de savoir le titre exact de cette liqueur, on prend une portion déterminée, on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'hydroxyde de titane que l'on filtre, dessèche, calcine, et pèse sous forme de TiO^2 . Pour la liqueur d'aluminium, on fait une dissolution d'alun pur que

(1) BARNEBEY (O.-L.) et ISHAM (R.-M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 957, 1910.

(2) GALLO, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 54, 1909; *Gazz. Chim. Ital.*, 37 (11), 233, 1907.

l'on dose par la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en ajoutant de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium. Le précipité, bien lavé, est desséché et calciné. On pèse ensuite l'alumine ainsi obtenue.

IV. — DOSAGE DU TITANE ET DE L'ALUMINIUM

Pour séparer le titane d'avec l'aluminium dans une liqueur contenant une quantité importante de fer, nous avons trouvé que la méthode suivante convient bien.

On fait un mélange de liqueurs de titane, de fer et d'aluminium de titres connus, on neutralise l'acide libre, s'il y a lieu, par la soude jusqu'au virage du tournesol, on ajoute exactement 10 cm³ de H²SO⁴ 1 : 5, on dilue à 800 cm³, et on laisse bouillir pendant trois heures en faisant passer un courant de SO² (1). L'acide métatitanique qui précipite est très fin et adhère fortement aux parois du vase, surtout si la liqueur contient trop d'acide. On filtre plusieurs fois sur un même filtre jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur parfaitement claire. Le précipité ainsi obtenu se filtre vite, se lave bien, et est moins volumineux que dans les cas de précipitations sous forme d'hydroxyde ou de phosphate, qui se filtrent et se lavent très difficilement. Après la dessiccation suivie de calcination, on pèse TiO² obtenu.

Nous avons trouvé, comme moyenne de six expériences, 0 gr. 1635 de TiO² au lieu de 0 gr. 1644,

(1) SO² réduit le sel ferrique en sel ferreux qui ne s'hydrolyse pas dans ces conditions.

quantité théorique calculée d'après le titre de la liqueur primitive de titane.

Afin de vérifier que la précipitation du titane était quantitative, nous avons ajouté à la liqueur débarrassée de titane de l'eau oxygénée, et nous n'avons observé aucune coloration jaune. Nous avons également recherché s'il y avait du fer ou de l'aluminium entraîné dans le précipité de titane. Pour cela, on l'attaque par une fusion au bisulfate, on reprend par l'acide sulfurique à 10 %, et on ajoute du phosphate disodique. Après la neutralisation à la phtaléine, la liqueur reste claire, ce qui démontre l'absence d'aluminium et de fer.

Nous avons ensuite dosé l'aluminium dans la liqueur débarrassée de titane. On neutralise l'excès d'acide par l'ammoniaque, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on ajoute du phosphate disodique, puis de l'hyposulfite de soude, et on laisse au contact à froid pendant une demi-heure pour favoriser la réduction du fer (application de la méthode de Chancel). On ajoute ensuite de l'acide acétique, on fait bouillir, et on filtre. Le précipité, desséché et calciné, a comme formule $P^2O^5 \cdot Al^2O^3$; il doit être parfaitement blanc.

V. — DOSAGE DIRECT DU TITANE PAR L'AMALGAME DE ZINC

Pour doser rapidement le titane en présence d'autres métaux sans séparation préalable, nous avons constaté que la méthode suivante convient très bien.

a) *Préparation de l'amalgame de zinc (1)*

On chauffe au bain-marie 3 grammes de zinc, préalablement décapé par l'acide sulfurique dilué, avec 100 grammes de mercure et 10 cm³ de H²SO⁴ 1 : 20; le mercure attaque le zinc en formant de l'amalgame. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, et on lave l'amalgame plusieurs fois avec de l'eau bouillante pour se débarrasser du sulfate de zinc, qui se forme, et de la petite quantité d'acide sulfurique, qui reste. L'amalgame ainsi préparé permet de faire plusieurs réductions, et quand tout le zinc est consommé, on peut ajouter encore du zinc et fabriquer de nouveau de l'amalgame, de telle sorte que la même quantité de mercure peut servir indéfiniment.

b) *Principe de l'analyse*

Le sulfate titanique est quantitativement réduit par l'amalgame de zinc en milieu acide, et se transforme en sulfate titaneux. Ce dernier est ensuite titré par une solution de chlorure ferrique de concentration connue avec le sulfocyanure de potassium comme indicateur. Tant qu'il reste encore du chlorure titaneux, le sel ferrique est réduit à l'état ferreux. Quand tout le chlorure titaneux est oxydé, une goutte de la solution de fer colore la liqueur en rouge.

(1) SOMEYA (K.), *Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ.*, s. I, 14 (n° 1), 48, 1925.

c) *Mode opératoire*

On dilue la liqueur primitive à 500 cm³ avec de l'acide sulfurique dilué (1: 20), on ajoute de l'amalgame de zinc, et on fait passer un courant lent de gaz carbonique; on fait bouillir. Quand la réduction est terminée, on augmente la vitesse du courant de gaz carbonique, et on laisse refroidir dans la glace. Ensuite on transvase la liqueur violette dans un deuxième flacon, et l'amalgame restant au fond du vase est lavé plusieurs fois avec de l'acide sulfurique dilué, saturé de CO²; on verse les eaux de lavage dans le deuxième flacon. On ajoute quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, et on titre avec une solution de chlorure ferrique de titre connu. Comme l'ion titaneux s'oxyde très facilement à l'état titanique en présence de l'air, il est préférable d'effectuer toutes ces opérations dans une atmosphère carbonique, ou tout au moins d'ajouter une pastille de bicarbonate de potassium à la liqueur de titane pour engendrer de l'acide carbonique. La quantité de titane est calculée à partir du volume de solution de fer consommé d'après l'équation suivante:



Dans l'analyse d'une liqueur contenant théoriquement 0 gr. 0987 de Ti, nous avons trouvé 0 gr. 0984 de Ti, moyenne de six expériences.

d) *Remarque*

Nous avons fait des essais de réduction en remplaçant l'amalgame de zinc par le zinc métallique, par l'alliage de Devarda, par l'aluminium, et par le mélange de zinc et d'aluminium. Dans tous ces cas, la réduction est *plus lente et incomplète*, et les résultats laissent beaucoup à désirer. L'amalgame de zinc se présente donc comme un réducteur très énergique, plus réducteur que le zinc et l'aluminium.

VI. — DOSAGE DIRECT DE L'ALUMINIUM
PAR HCl GAZEUX

On élimine d'abord le titane par ébullition en présence de SO^2 , comme il est indiqué plus haut. La liqueur est réoxydée par H^2O^2 , et additionnée de NH^4OH en présence de $\text{S}^2\text{O}^8(\text{NH}^4)^2$. Tout le fer, l'aluminium et le manganèse, s'il y en a, se trouvent dans le précipité. On dessèche et on calcine. On met alors la totalité des oxydes dans une nacelle de platine tarée, on la chauffe à 900° au moins, dans un tube de porcelaine, et on fait passer un courant de HCl gazeux. Le fer et le manganèse sont volatilisés sous forme de chlorure. Il ne reste que l'alumine, qui doit être parfaitement blanche, c'est-à-dire exempte de fer. Pour la débarrasser de l'acide chlorhydrique retenu par adsorption, on la chauffe quelques instants à 1.000° . Après refroidissement, on pèse; on obtient ainsi directement le poids d'alumine.

VII. — APPLICATION A L'ANALYSE
D'UN ALLIAGE FERRO-ALUMINO-TITANE

Nous avons appliqué ce que nous venons de décrire à l'analyse d'un alliage contenant les éléments suivants aux teneurs approximatives :

Ti: 6 % ; Al: 6 % ; Fe: 72 % ;
C: 2 % ; Si: 12 % ; Mn: 2 %.

Cet alliage, qui contient beaucoup de silicium et de graphite, n'est complètement attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'eau régale, ni par le mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique, ni par le carbonate de soude, etc. Toutefois, il l'est par le peroxyde de sodium. Mais alors les creusets sont également attaqués, et l'analyse est rendue très incommode. On peut ne se servir du peroxyde de sodium que pour le dosage du silicium. Pour le dosage du fer, du titane, du manganèse et de l'aluminium, on élimine d'abord le silicium par l'acide fluorhydrique, on évapore presque à sec, on fond ensuite le résidu au bisulfate de potassium, et on reprend par l'acide sulfurique dilué.

Pour le dosage du titane, nous nous sommes servi de la méthode décrite au paragraphe V (amalgame de zinc). Comme contrôle, nous avons fait la précipitation par ébullition en présence de SO^2 , déjà décrite.

Après séparation de TiO^2 , oxydation du fer, et précipitation des oxydes par l'ammoniaque et le persulfate d'ammonium, nous avons isolé l'aluminium

par volatilisation des chlorures des autres métaux par HCl gazeux. Pour contrôler notre résultat, nous avons également dosé cet élément à l'état de phosphate, d'après la méthode de Chancel.

Enfin, nous avons dosé les autres éléments par les méthodes courantes, c'est-à-dire: le fer par le chlorure titaneux; le manganèse par oxydation au persulfate d'ammoniaque, en milieu métaphosphorique, en présence de nitrate d'argent et dosage du permanganate formé par H^2O^2 ; le carbone par la combustion dans l'oxygène à haute température et dosage gazométrique du CO^2 dégagé; le silicium par l'insolubilisation de la silice avec l'acide *sulfurique* après la fusion au peroxyde dans un creuset de nickel.

Nous y avons également dosé tous les éléments (sauf le carbone) à la suite de l'attaque au peroxyde de sodium, ce qui est beaucoup plus long et moins précis. (Le creuset de nickel, fortement attaqué par le peroxyde de sodium, introduit une quantité considérable de nickel et de manganèse, difficiles à éliminer.)

En général, les méthodes de dosage du titane et de l'aluminium que nous avons décrites peuvent être bien appliquées à l'analyse de cet alliage. Nous avons cependant préféré le procédé à l'amalgame pour le titane, et le procédé à l'acide chlorhydrique gazeux pour l'aluminium, en raison de leur simplicité et de leur précision. De plus, ces dosages sont directs et évitent la grande partie des erreurs provenant des opérations précédentes.

TABLEAU DES RÉSULTATS

I

	Prise	Trouvé	Pourcentage
	—	—	—
	gr.	gr.	%
Ti (a)	1	0,0587	5,87
Al (b)	2	0,1158	5,79
Fe	0,200	0,1457	72,85
Mn	10	0,1832	1,83
Si	1	0,1206	12,06
C	5	0,0881	1,76
Total			100,19
Ti (c)	1	0,0585	5,85
Al (d)	1	0,0575	5,75

II

	Prise	Trouvé	Pourcentage
	—	—	—
	gr.	gr.	%
Ti (a)	2	0,1178	5,89
Al (b)	2	0,1152	5,76
Fe	0,200	0,1454	72,70
Mn	5	0,0918	1,84
Si	1	0,1202	12,02
C	2	0,0354	1,77
Total			99,98
Ti (c)	2	0,1176	5,88
Al (d)	2	0,1156	5,78

(a) Méthode à l'amalgame de zinc.

(b) Méthode à HCl gazeux.

(c) Méthode à SO².

(d) Méthode au phosphate.

CHAPITRE II

APPLICATION

DES COMPLEXES MÉTAPHOSPHORIQUES

A LA SÉPARATION DU BARYUM ET DU CALCIUM

I. — INTRODUCTION

La méthode classique de séparation du baryum d'avec le calcium consiste dans le traitement du mélange des *nitrate*s de calcium et de baryum par le mélange éther-alcool, dans lequel le sel de calcium seul est soluble. Comme TREADWELL (1) l'a déjà fait remarquer, en présence d'une grande quantité de calcium, le résidu de baryum en entraîne presque toujours.

D'après H. ROSE (2), la méthode courante de précipitation directe du sulfate de baryum en présence de calcium ne donne pas, dans la plupart des cas, des résultats entièrement exacts, car « lorsque le sulfate de baryte ne contient plus qu'une petite quan-

(1) TREADWELL (F.-P.), *Kurzes Lehrbuch der anal. Chem.*, II, 69, 1930.

(2) ROSE (H.), *Traité complet de chimie anal.*, p. 37.

tité de sulfate de chaux, on ne peut pas réussir à en séparer complètement ce sulfate de chaux par des lavages ».

En outre, il existe des méthodes basées sur l'insolubilité du fluosilicate de baryum (1) et sur la manière différente dont se comportent les sulfates des deux métaux vis-à-vis des carbonates alcalins (2). Ces dernières méthodes sont très longues. C'est pourquoi, dans la pratique, on les emploie moins souvent que les méthodes précédentes.

Au cours de nos études sur l'acide métaphosphorique, nous avons été frappé par la différence énorme de stabilité entre les complexes métaphosphoriques de calcium et de baryum. Etant données les difficultés analytiques que nous venons d'exposer, nous avons essayé d'employer ces complexes à une séparation quantitative qui demande relativement peu d'opérations et donne les résultats en moins d'une journée.

II. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

En milieu neutre, les sels de baryum et de calcium sont précipités par le métaphosphate de sodium vitreux. Si on ajoute un excès de ce dernier, les précipités repassent en solution, formant des sels complexes solubles.

Dans les liqueurs contenant ces sels complexes, les caractères des ions de calcium et de baryum se

(1) FRESSENIUS (R.), *Traité d'anal. chim.* (Trad. franç. Gautier), p. 468.

(2) ROSE (H.), *loc. cit.*

trouvent masqués. Ainsi le sulfate de soude et le bichromate de potassium ne donnent plus de réactions.

Cependant il y a une grande différence de stabilité entre ces deux sels complexes; tandis qu'on peut facilement détruire le complexe de calcium en précipitant la chaux par l'acide oxalique, on n'arrive pas à obtenir le moindre précipité par l'addition du sulfate de soude au complexe de baryum, quoique le sulfate de baryum soit un des corps les plus insolubles.

Ainsi nous avons vérifié qu'après avoir fait bouillir pendant quatre heures au moins le complexe de calcium en présence d'un grand excès d'acide oxalique, le calcium était quantitativement précipité; par contre, le baryum ne l'était pas dans les mêmes conditions. Nous avons prolongé la durée de chauffage jusqu'à douze heures, sans avoir pu obtenir de précipitation d'oxalate de baryum. C'est surtout grâce à cette différence de stabilité des deux complexes métaphosphoriques que nous avons pu réussir à séparer quantitativement les deux métaux alcalinoterreux, qui ont cependant des propriétés très voisines.

Toutefois, l'insolubilité de l'oxalate de calcium par rapport à celle de l'oxalate de baryum joue également un rôle qui n'est pas négligeable. Il y a lieu de remarquer qu'à la température ordinaire, la solubilité relative de l'oxalate de chaux par rapport à l'oxalate de baryum est de l'ordre de un sur vingt (so-

lubilités $\sqrt{Ca/Ba} = 0,22$) [FOOTE et MENGE (1)].
D'où la facilité de précipitation de l'oxalate de chaux.

III. — TECHNIQUE DE L'ANALYSE

A la solution neutre contenant les sels de calcium et de baryum, on ajoute un excès de métaphosphate de sodium vitreux pour faire passer à l'état de complexes solubles le précipité de métaphosphates de baryum et de calcium formé au début. On dilue à 400 cm³ environ, on y ajoute 200 cm³ d'acide oxalique chaud à 30 %, quantité nécessaire pour augmenter la vitesse de la réaction et on fait bouillir la solution. Au commencement, aucune précipitation ne se produit; le précipité fait son apparition en général seulement au bout d'un quart d'heure. Après quatre heures d'ébullition, la précipitation est complète. On filtre, on lave avec de l'eau chaude pour se débarrasser de l'acide oxalique, on redissout le précipité dans l'acide sulfurique, et on titre par le permanganate de potassium.

A la liqueur filtrée, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour accélérer la transformation de l'acide métaphosphorique en acide orthophosphorique et pour détruire le complexe. On fait bouillir pendant une demi-heure pour être sûr que tout l'acide métaphosphorique est transformé en ortho. On précipite ensuite le baryum sous forme de sulfate d'après la méthode classique.

(1) FOOTE et MENGE, *C. B.*, I, 1817, 1906.

Remarques. — Nous avons vérifié qualitativement et quantitativement que la précipitation de la chaux du complexe métaphosphorique est complète. Ainsi un essai à blanc nous a donné 0 gr. 1340 de Ca au lieu de 0 gr. 1343, quantité théorique. D'autre part, nous avons fait bouillir pendant quatre heures le complexe de calcium en présence d'acide oxalique concentré. Après avoir chauffé le filtrat avec de l'acide chlorhydrique, et neutralisé par la soude, nous avons démontré l'absence de la chaux par l'oxalate d'ammonium et le carbonate de sodium.

Dans cette séparation, nous avons préféré l'emploi de l'acide oxalique à l'oxalate d'ammonium, réactif habituel pour la précipitation de la chaux, pour les raisons suivantes :

1° L'acide oxalique retarde la transformation de l'acide métaphosphorique en acide orthophosphorique.

2° Pour précipiter quantitativement le calcium du complexe métaphosphorique, il faut ajouter un très grand excès de réactif. Comme l'oxalate d'ammonium est relativement peu soluble même à chaud, il vaut mieux employer l'acide oxalique, qui est extrêmement soluble à l'ébullition.

Nous avons constaté que le chlorure d'ammonium accélérât beaucoup la précipitation. Malheureusement, son emploi détermine l'entraînement d'un peu de baryum par le précipité d'oxalate de calcium. Le mécanisme de ces phénomènes est le suivant : quand on fait bouillir une liqueur contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, une petite quantité d'acide

chlorhydrique est libérée par hydrolyse. Ce dernier catalyse la transformation de l'acide métaphosphorique et détruit les complexes; par conséquent, un peu d'oxalate de baryum est précipité, et la vitesse de destruction du complexe de calcium est accélérée.

Il en résulte que pour bien réussir la séparation, on doit toujours vérifier que la liqueur à analyser ne contient aucun acide fort libre, sinon on risquerait de détruire les complexes métaphosphoriques, bases fondamentales de la méthode.

IV. — RÉSULTATS

Les résultats obtenus sont très satisfaisants, tant pour les séparations de doses à peu près équivalentes des deux éléments que pour le dosage d'une quantité importante d'un élément en présence de très peu de l'autre. Cette méthode devrait être surtout recommandée dans le cas de l'analyse de beaucoup de calcium à côté de très peu de baryum, où les autres méthodes présentent tant de difficultés.

TABLEAU DES RÉSULTATS

	I	II
	—	—
	gr.	gr.
Ba employé	0,2363	0,2363
Ba trouvé	0,2369	0,2361
Ca employé	0,1343	0,1343
Ca trouvé	0,1340	0,1343
.		
Ba employé	0,1182	0,1182
Ba trouvé	0,1187	0,1189
Ca employé	0,6715	0,6715
Ca trouvé	0,6693	0,6696
.		
Ba employé	1,1815	1,1815
Ba trouvé	1,1824	1,1808
Ca employé	0,0672	0,0672
Ca trouvé	0,0670	0,0669

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans la première partie de notre travail :

1° nous avons dosé et préparé les acides ortho-, pyro- et métaphosphoriques. Notre méthode est basée sur la différence de solubilité de leurs sels de zinc dans des zones de p_H différentes ;

2° nous avons constaté que l'hydratation de l'anhydride phosphorique dans un excès d'eau donne de l'acide métaphosphorique hautement polymérisé. Par contre, on peut obtenir de l'acide diméta en employant nos diverses méthodes d'hydratation. Ces deux acides sont nettement différents, notamment le premier s'hydrate en donnant directement de l'acide ortho, tandis que le deuxième conduit d'abord à l'acide pyro ;

3° nous avons donné une méthode de préparation de l'anhydride phosphorique cristallisé pur à partir du produit commercial qui contient également de l'anhydride phosphoreux ;

4° nous avons préparé le dimétaphosphate de sodium cristallisé à partir de l'acide ortho ou de son sel primaire naissant, en chauffant à une température plus basse que celle indiquée dans la littérature. Grâce à nos méthodes de purification, nous avons

pu l'obtenir très pur, exempt de pyrophosphate et d'orthophosphate. Partant de son sel de plomb, également bien cristallisé, nous avons préparé l'acide dimétaphosphorique en le déplaçant par l'hydrogène sulfuré;

5° nous avons constaté que la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique ordinaire (haute-ment polymérisé) ne suit aucun ordre simple de réaction. Par contre, la réaction:



est unimoléculaire pour la concentration employée et à la température de 66°. La courbe de vitesse d'hydratation est une droite. A 78°, l'hydratation de l'acide diméta, de même concentration, devient plus complexe, par suite de l'intervention de la réaction:



6° nous avons déterminé l'état de polymérisation de divers métaphosphates. Tandis que nous avons pu attribuer la formule du dimère au métaphosphate décrit au chapitre V, la méthode cryoscopique, relativement peu précise, ne nous a pas permis de trouver la formule exacte du métaphosphate vitreux, hautement polymérisé. De plus, nous avons démontré que la dissolution de l'anhydride phosphorique dans un excès d'eau donne également de l'acide polymétaphosphorique complexe.

Dans la deuxième partie de notre travail :

1° nous avons mis au point une méthode de dosage direct du titane à côté d'autres métaux; nous avons démontré que le titane est quantitativement réduit par l'amalgame de zinc dans les conditions expérimentales indiquées; en se servant du chlorure ferrique pour titrer le titane réduit, on a l'avantage de pouvoir travailler en présence du fer ferreux ainsi que d'autres éléments ne réduisant pas le sel ferrique;

2° nous avons montré que la séparation quantitative du titane est possible dans une solution contenant en même temps du fer et de l'aluminium; la précipitation de l'acide métatitanique doit être effectuée *en présence d'un excès de SO^2 et en milieu sulfurique*;

3° pour le dosage direct de l'aluminium en présence d'autres métaux, nous avons utilisé la méthode de Sainte Claire-Deville: volatilisation des chlorures par HCl gazeux à une température d'au moins 900° ; Al^2O^3 reste inaltéré. Cette méthode nécessite la séparation préalable de TiO^2 (indiquée au § 2);

4° nous avons appliqué ces diverses méthodes que nous venons d'indiquer à l'analyse d'un alliage, considérée comme assez difficile;

5° nous avons enfin trouvé une méthode de séparation du baryum et du calcium basée surtout sur la différence énorme de stabilité de leurs complexes métaphosphoriques, et également sur l'écart entre les solubilités de leurs oxalates.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté:

PRÉPARATION ELECTROLYTIQUE DU CHROME

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 11 juin 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 12 juin 1934.

Le Recteur de l'Académie,
L. BRUNTZ,
Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	7
PREMIÈRE PARTIE	
RECHERCHES SUR L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Introduction</i>	II
1. Etat actuel de la question	II
2. Discussion des travaux antérieurs	16
3. Difficultés de la recherche	19
4. Plan d'étude	20
CHAPITRE II. — <i>Analyse des acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique</i>	23
1. Introduction	23
2. Préparations de solutions	25
3. Séparation de l'acide orthophosphorique d'avec l'acide pyrophosphorique	27
4. Séparation des acides orthophosphorique et pyrophosphorique en présence de l'acide mé- taphosphorique	30
5. Séparation des acides orthophosphorique et métaphosphorique après l'élimination de l'a- cide pyrophosphorique	31
6. Technique de l'analyse d'un mélange des trois acides	33

	Pages
7. Réactions qualitatives des acides ortho-, pyro- et métaphosphorique	35
8. Résumé	36
CHAPITRE III. — <i>Hydratation de l'anhydride phospho- rique</i>	39
1. Hydratation en présence d'un excès d'eau ..	39
2. Hypothèse de formation de l'acide diméta- phosphorique	41
3. Méthode d'hydratation à la vapeur d'eau ...	43
4. Méthode d'hydratation à l'éther hydraté	44
5. Méthode d'hydratation à l'acide orthophos- phorique	45
6. Méthode d'hydratation au courant d'air hu- mide	46
7. Isolement de l'acide dimétaphosphorique	47
CHAPITRE IV. — <i>Etude de l'anhydride phosphorique et de l'acide métaphosphorique du commerce</i>	49
1. Anomalie de l'hydratation de l'anhydride phosphorique ordinaire	49
2. Sublimation de l'anhydride commercial	50
3. Réactions de l'acide phosphoreux	51
4. Confirmation de la présence d'anhydride phos- phoreux dans le P^2O^5 commercial	51
5. Préparation de l'anhydride phosphorique pur cristallisé à partir du produit commercial ..	52
6. Etude de l'acide métaphosphorique du com- merce	54
CHAPITRE V. — <i>Préparation des dimétaphosphates cristallisés et de l'acide correspondant</i>	57
1. Méthode de Pascal et de M ^{me} Réchid	57
2. Méthode de Fleitmann	58
3. Méthode à l'orthophosphate	59

	Pages
4. Méthode à l'acide phosphorique	62
5. Préparation du sel de plomb et de l'acide correspondant	64
 CHAPITRE VI. — <i>Vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique</i>	
1. Procédé opératoire	67
2. Cas de l'acide préparé à partir de l'anhydride phosphorique	69
3. Cas de l'acide préparé à partir du sel de plomb	71
4. Cas de l'acide dimétaphosphorique à 66° C.	73
5. Cas de l'acide dimétaphosphorique à 78° C.	76
 CHAPITRE VII. — <i>Etude cryoscopique des solutions de métaphosphates</i>	
1. Généralités	79
2. Cas du dimétaphosphate de sodium	80
3. Cryoscopie du dimétaphosphate de sodium dans le sel de Glauber	81
4. Cas du métaphosphate vitreux	82
5. Cas du métaphosphate préparé à partir de l'anhydride phosphorique	83

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE DIVERS PROBLÈMES ANALYTIQUES

CHAPITRE PREMIER. — <i>Dosage et séparation du titane d'avec l'aluminium en présence du fer</i>	
1. Introduction	87
2. Etat actuel de la question	88
3. Préparation de liqueurs de titre connu	89
4. Dosage du titane et de l'aluminium	90

5. Dosage direct du titane par l'amalgame de zinc	91
6. Dosage direct de l'aluminium par HCl gazeux.	94
7. Application à l'analyse d'un alliage ferro-alumino-titane	95

CHAPITRE II. — *Application des complexes métaphosphoriques à la séparation du baryum et du calcium.* 99

1. Introduction	99
2. Principe de la méthode	100
3. Technique de l'analyse	102
4. Résultats	104

CONCLUSIONS GÉNÉRALES	107
-----------------------------	-----
